# Über die Inhaltsstoffe der Alkannawurzel.

Alexander Heinrich Lohmann

# Über die Inhaltsstoffe der Alkannawurzel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg

Vorgelegt von

Alexander Heinrich Lohmann

aus Herscheid.

---

MARBURG 1932

Druckerei W. May
Köln, Trajanstr. 39 / Telefon 94702

Als Dissertation angenommen am: 9.Februar 1932.

Referent: Herr Professor Dr.K.Brand.

Tag der mündlichen Prüfung: 21.Dezember 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

---

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

---

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555603_0111

Die Wurzel von Alkanna tinctoria[1], Borraginaceae, liefert bei der Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln ein rotes, öliges Extrakt, - Alkannin genannt, - welches sich vorwiegend in den leicht abblätternden Rindenteilen der Wurzel befindet. Alkannin soll neben einer farblosen, in ihren physikalischen Eigenschaften wachsartigen Verbindung ein oder mehrere Farbstoffe enthalten. Während der farblosen "wachsartigen" Verbindung nur selten eine eingehende Beachtung geschenkt wurde, ist die chemische Natur der farbigen Bestandteile des Alkannins, das auch für analytische Zwecke vorgeschlagen wurde, häufiger zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß Alkannin früher Verwendung als Beizenfarbstoff fand und heute wegen seiner Löslichkeit in Öl zum Färben von Salben, Fetten, Pomaden, Schminken, Haarölen, Zahntinkturen usw. besonders in der Pharmazie und Parfümerie noch benutzt wird.

Die ersten Angaben über die chemischen Eigenschaften des Alkannins verdanken wir Pelletier[2]. Er nannte den "Alkannawurzelfarbstoff" Anchusasäure und beschrieb deren blaue Alkali= und Erdalkali=Verbindungen. Die Zu-

1) Die Alkannawurzel, Radix Anchusae oder Radix Alkannae stammt von der Borraginacee Alkanna tinctoria (L) Tausch (Lithospermum tinctorium L., Lithospermum Lehmanni Tineo, Alkanna Matthioli Tausch, Anchusa tinctoria Desf., Anchusa tuberculata Forsk., A.rhizochroa Viv., A.pusztarum Borb., Buglossum tinctorium Lam.), die in den Mittelmeerländern, Nordostafrika, Kleinasien, Südeuropa, vor allem in Ungarn auf sandigem Boden einheimisch ist. Man nennt die Wurzel auch falsche Alkanna, Pseudoalkanna, Ochsenzungenwurzel, rote Ochsenwurzel, Ochsenschwanzwurzel, Schminkwurzel, Alhenna, Alkanet oder Alcana root. Die Wurzel ist nicht zu verwechseln mit der echten oder wahren Alkannawurzel, die früher unter diesem Namen zum Färben benutzt wurde. Diese echte Alkannawurzel stammt von Lawsonia inermis L. aus der Familie der Lythraceae, der Hennapflanze, ab; hiervon finden die Blätter noch heute im Orient unter dem Namen Henna oder Alhenna Verwendung zum Färben von Finger= und Fußnägeln, Handflächen, Bart= und Kopfhaaren. (Vgl. H.Zörnig, Arzneidrogen II 441, Leipzig 1911; Realenzyklop.d.ges.Pharmazie I 234, Wien u. Leipzig 1886; J.v. Wiesner, Rohstoffe I 244, Leipzig 1927).

2) J.Pelletier, A.chim.phys. (2) 51, 191 (1832); A. 6, 27 (1833) (Übersetzung).

sammensetzung der Anchusasäure gab er zu $C_{17}H_{20}O_4$ an. Anthon[3] stellte fest, daß durch frisch geglühte Knochenkohle einer aetherischen Lösung von "Alkannaroth" der Farbstoff entzogen wird.

Bolley und R.Wydler[4] haben die erste eingehende Untersuchung des Alkannins veröffentlicht. Sie bestätigen die Angaben von Pelletier[2] und John [5], daß sich Alkannin in alkoholischer Lösung sowohl unter dem Einfluß des Sonnenlichts, als auch beim Eindampfen zersetzt und daß dieses dabei einen trübvioletten und zuletzt graugrünen Farbton annimmt. Sie beobachteten ferner, daß ein Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zur Alkanninlösung die Zersetzung des Farbstoffs aufhält. Das Alkannin erhielten sie als dunkelrote, harzähnlich spröde Masse, dem sie im Gegensatz zu Pelletier den Namen "Anchusin" oder "Alkannarot" gaben, und für die sie die Zusammensetzung $C_{35}H_{40}O_8$ fanden. Das beim Eindampfen der alkoholischen Alkanninlösung erhaltene schwarzgrüne Zersetzungsprodukt nannten Bolley und Wydler "Alkannagrün", das nach ihrer Ansicht aus Alkannarot unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden sein soll, und für das sie die Formel $C_{24}H_{44}O_8$ aufstellen. In den salzsauren Waschwässern der aetherischen Alkanninlösung konnten sie Stickstoff nachweisen.

Die Extraktion der Alkannawurzel mit Schwefelkohlenstoff beschrieb Lepage[6]; Böttger[7] schlug eine aetherische Lösung von Alkannin zur Herstellung von Reagenzpapier für Ammoniak und dergl. vor, und F. v. Lepel [8] empfahl das Alkannin zum Nachweis von Magnesium. Die von Lepel in Aussicht gestellte Mitteilung über Eisen=,Kupfer=, Blei= und Uransalze des Alkannins ist meines Wissens nie erschienen.

G.Carnelutti und R.Nasini[9] haben aus einem von der Firma Trommsdorff bezogenen Alkannaextrakt eine verhältnismäßig reine und einheitliche Verbindung über das Alkalisalz erhalten, die eine dunkelbraunrote, leicht zerreibliche Masse mit metallischem Reflex vom Erweichungs-

3) Anthon, Buchn.Rep. IX 329-356; C. 1837, 746.
4) Bolley und R.Wydler, A. 62, 141 (1847).
5) John, Repet.Pharm. I 909.
6) Lepage, Polyt.Centralbl. 1859, 751; C. 1859, 397.
7) Böttger, Vjhrschr.techn. Ch. 29, 282; Polyt. Notizbl. 1870, 143; C. 1870, 342.
8) F.v.Lepel, B. 13, 763 (1880).
9) G.Carnelutti und R.Nasini, B. 13, 1514 (1880).

punkt unter 100° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_4$ bildete. Sie stellten daraus eine schmutziggelbe Diacetylverbindung dar, für die sie einen Schmelzpunkt nicht angeben, und die unter dem Mikroskop kristalline Körner erkennen ließ. Auch ein Bariumsalz, das auf 5 Moleküle $C_{15}H_{14}O_4$ 2 Atome Barium enthielt, konnten sie erhalten. Beim Behandeln des Farbstoffs mit Salpetersäure und mit alkalischer Bromlösung gelang Carnelutti und Nasini der Abbau des Farbstoffs zu Oxal= und Bernsteinsäure. In Eisessig und Chloroform war Brom ohne Einwirkung auf den Farbstoff, reagierte aber heftig mit dem trocknen Farbstoffpulver. Nach der Ansicht von Carnelutti und Nasini unterscheidet sich das Alkannin von dem Santalin durch ein Atom Sauerstoff oder eine $CH_2$=Gruppe, je nachdem ob man dem Santalin die Formel von A.Weyermann und E.Haeffely [10] $C_{15}H_{14}O_5$ oder die von Weidel [11] $C_{14}H_{12}O_4$ zuschreibt.

Die Beobachtung, daß der Farbstoff der Alkannawurzel mit Beizen ähnliche Farbtöne gibt wie das Chinalizarin, und daß seine blauen Lösungen in Alkalilauge ein Absorptionsspektrum liefern, das gegenüber dem der alkalischen Alizarinlösung nur eine kleine Verschiebung nach Rot zeigt, veranlaßten C.Liebermann und M.Römer [12] zur Aufnahme der Untersuchung des Alkannafarbstoffs. Die beiden Forscher gingen bei der Darstellung des Alkannafarbstoffs ebenfalls von dem Alkannin der Firma Trommsdorff aus und benutzten dabei eine Methode, die der von Carnelutti und Nasini [9] zum mindesten in den Grundzügen gleich war. Die Herstellung eines aschefreien Farbstoffs gelang Liebermann und Römer nicht, und ihre Analysen stimmen - "eventuell nach Abzug geringer Menge Asche" - auf die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ oder $C_{15}H_{12}O_4$. Da Liebermann und Römer bei der Zinkstaubdestillation ihres Farbstoffs, neben in reichlichen Mengen auftretenden Kohlenwasserstoffen von unbekannter Natur, auch Methylanthracen erhielten, dem vielleicht etwas Anthracen beigemischt war, sahen die beiden Forscher in dem Alkannafarbstoff ein Dioxy-methylanthrachinon oder einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Abkömmling desselben. Allerdings fiel Liebermann und Römer schon auf, daß sich die farbige Verbindung der Alkanna "in ihren Löslichkeitsverhältnissen, wie nament-

10) A.Weyermann und E. Haeffely, A. 74, 226 (1850).
11) Weidel, Wiener Sitzungsber. LX 388, (1870); C.1870,59.
12) C.Liebermann und M.Römer, B. 20, 2428 (1887).

lich in ihren Färbungen und Farbetönen" vom Alizarin sehr beträchtlich unterscheidet. Sie waren die Ersten, die als Hauptbegleiter des Alkannafarbstoffs ein schönes, farbloses "Wachs" vom F.P.76° fanden,das sich bei langandauerndem Kochen mit starkem alkoholischem Kali in eine Säure und in einen indifferenten Körper spalten soll.

Das Absorptionsspektrum der blauen alkalischen Lösungen des Alkannafarbstoffs benutzten A.Bujard und A. Klinger zum Nachweis von Alkannin im Weissmann'schen Schlagwasser[13].

A.G.Perkin und J.J.Hummel[14] isolierten aus der Wurzelrinde von Ventilago Madraspatana, einer in Südindien und auf Ceylon vorkommenden,zu den Rhamnaceen gehörenden Pflanze, einen Farbstoff vom F.P. 100-110° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$, der nach ihrer Meinung vielleicht mit dem Alkannin verwandt ist - Dioxy-alkannin.

In Plagiobothrys Arizonicus fand J.B.S.Norton[15] eine rotfärbende Substanz, die er als identisch mit dem in den Wurzeln verschiedener Borraginaceen enthaltenen Alkannin oder Alkanet ansah. Nach seiner Ansicht färbt Alkannin Leinen, Baumwolle und Seide, nicht aber Wolle, der das "Fett" entzogen ist.Native Wolle wird angefärbt, da sich Alkannin in deren "Fett" löst.

Über das Verhalten des Alkannins bei der Verseifung von Fetten, die mit Alkannin gefärbt sind, berichtet E.Pflüger[16] bezüglich der Resorption solcher mit Alkannin gefärbter Fette. Während Alkannin beim Verseifen der Fette mit kochendem Alkali zu "Alkanninschwarz" zersetzt wird[17], erhält man beim Verseifen mit Natriumkarbonat bei 38°, also unter physiologischen Bedingungen, eine rote Seife.

A.Gawalowski[18] erhielt bei seinen Untersuchungen "über die Rotpigmente der Alkannawurzel" zwei rote Pig-

13) A.Bujard und A.Klinger, Z.ang. 1890, 26.
14) A.G.Perkin und J.J.Hummel. J.Chem.Soc.London,65,923 (1894); C. 1895 I 225.
15) J.B.S.Norton, Americ.J.Pharm.70,346 (1898); C.1898 II 613.
16) E.Pflüger, Pflüg.Arch.85, 1 (1901); C. 1901,I 1231.
17) s.L.Hofbauer, Pflüg.Arch.84,619 (1901); C.1901 I 961.
18) A.Gawalowski, Zeitschr.d.Oesterr.Apoth.-Ver. 40, 1001 (1902); C. 1902 II 1001.

mente, von denen das eine, von ihm Alkannasäure genannt, sich mit blauer Farbe, das andere, Anchusasäure genannt, sich mit grüner Farbe in Alkalilaugen lösen soll. Die Alkannasäure soll sich in Alkohol, Aether, Petrolaether, Benzin und Benzol, die Anchusasäure nur in den drei zuletzt aufgezählten Lösungsmitteln lösen. Die Alkannasäure soll bei Gegenwart von Alkohol unter Aufnahme von Wasserstoff und Dehydrierung des Alkohols zu Aldehyd in Anchusasäure übergehen. Andererseits soll dabei aber auch Sauerstoffaustritt aus der Alkannasäure und aus dem Alkohol erfolgen. Für Alkannasäure nimmt Gawalowski die Formel $(C_{15}H_{14}O_4)_2$, für Anchusasäure die Formel $C_{30}H_{39}O_7$ an. In einer späteren Mitteilung schreibt Gawalowski [19] für Alkannasäure (Alkannarot) die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ und dazu in der Anmerkung: "Oder $2(C_{15}H_{14}O_4) = C_{30}H_{28}O_8$ im Vergleich zu der empirischen Formel der Anchusasäure $C_{30}H_{39}O_7$", für das Alkannagrün von Bolley und Wydler[4] $C_{17}H_{22}O_4$: "Oder $2(C_{17}H_{22}O_4) = C_{34}H_{44}O_8$ im Vergleich zu der empirischen Formel der Anchusasäure $C_{30}H_{39}O_7$". Er empfiehlt Alkannasäure als sehr empfindlichen Indikator für die Alkali- und Acidimetrie, während hierfür Anchusasäure weniger und Alkannagrün gar nicht geeignet sein sollen. Die Angaben von Gawalowski sind nicht so beschaffen, daß man sich ein klares Bild über die chemische Natur der Alkannasäure und der Anchusasäure machen könnte.

Die Adsorption von Alkannin in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten M.A.Rakusin und G.F.Pekarskaja[20].

E.Wilczek[21] fand in den in Tunis gesammelten und getrockneten Wurzeln von Echium humile und Echium longifolium +) einen roten Farbstoff, dessen alkoholische Lösung das gleiche Absorptionsspektrum zeigte, wie eine entsprechende Lösung von Alkannin.

Alkannin als Reagens auf Magnesium wird von Eisenlohr [22] und ferner von F.L.Hahn[23] empfohlen; zum Nach-

19) A.Gawalowski, Z.anal.42,108 (1903); C.1903 I 1041.
20) M.A.Rakusin und G.F.Pekarskaja, Journ. Russ. Phys.-chem.Ges. 48,716 (1916); C. 1923 I 1514.
21) E. Wilczek, Schweiz.Apoth.-Ztg. Sonderbeilage, Dez. 1924, C.1925 I 988.
+) Die frischen Wurzeln der Echiumarten sollen farblos sein, der Farbstoff soll - ebenfalls bei der Alkannawurzel - erst beim Trocknen entstehen.
22) F.Eisenlohr, B. 53, 1476 (1920).
23) F.L.Hahn, H.Wolf und G.Jäger, B. 57. 1394 (1924).

weis von Aluminium benutzen es H.W.Estill und R.L.Nugent[24].

Tunmann[25] verwendet zum Nachweis von Öl in der Mikroskopie eine alkoholische Lösung von Alkannin. Bei der Reinigung des Alkannaextraktes durch Mikrosublimation erhielt er tiefrote Tropfen, aus denen nach einiger Zeit lange spießige Kristalle schossen. Nadeln und Tropfen sind nach den Angaben von Tunmann nicht gleicher Natur.

Als der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit bereits im wesentlichen abgeschlossen war, erschienen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zwei weitere Arbeiten über das Alkannin.

H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler [26] gehen ähnlich wie Liebermann und Römer[12] bei ihren Betrachtungen über die chemische Natur des Alkannins von dem Vergleich des spektroskopischen Verhaltens von Alkanninlösungen mit den entsprechenden Lösungen bekannter Dioxy-anthrachinone aus. Von den bekannten zehn Dioxy-anthrachinonen zeigen wie das Alkannin nur das Alizarin und das Chinizarin blauviolette Lösungsfarbe in Alkalien. Die Absorptionsspektren von alkalischen Lösungen des Alizarins und Chinizarins sind aber nicht genügend von einander verschieden, um eine Entscheidung darüber zu ermöglichen, ob in einem unbekannten Anthrachinon-Abkömmling die Hydroxylgruppen in 1.2- oder 1.4- Stellung stehen. Deshalb verglichen Raudnitz, Redlich und Fiedler, fußend auf den Untersuchungen von O.Dimroth und F.Ruck[27], Farbe und Absorptionsspektrum des Alkannins auch noch in einer Lösung von Essigsäureanhydrid und Boracetat mit denen des Alizarins, Chinizarins, 5.6.7.8-Tetrahydrochinizarins und Naphthazarins unter gleichen Bedingungen. Nach ihren Beobachtungen kommt für die beiden Oxygruppen des Alkannins, wenn dieses überhaupt ein Dioxyanthrachinon-Abkömmling sein würde, die 1.2-Stellung überhaupt nicht in Frage. Weiterhin konnten sie feststellen, daß Körperfarbe und Absorptionsspektrum des Alkannins den gleichen Eigenschaften des Naphthazarins viel näher stehen, als denen des Chinizarins und Tetra-

24) H.W.Estill und R.L.Nugent, Am.Soc.48, 168 (1926) C. 1926 I 2126.
25) Tunmann, Pflanzenmikrochemie. 400 Berlin 1913.
26) H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler, B.64, 1835 (1931).
27) O.Dimroth und F.Ruck, A. 446, 126 (1926).

hydro-chinizarins. Auf Grund ihrer spektrochemischen Untersuchungen sind daher Raudnitz,Redlich und Fiedler der Meinung, daß die von Liebermann und Römer[12] für das Alkannin zunächst in Betracht gezogene Formel eines Dioxyanthrachinon-Abkömmlings ausgeschlossen ist.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch Liebermann und Römer[12] bereits empfohlen haben, die Ergebnisse ihrer Zinkstaubdestillation des Alkannins, die ja zu Methylanthracen führte, mit aller Vorsicht zu bewerten,und daß bei ihnen das in Bezug auf Löslichkeit, Färbung und Farbtöne vom Alizarin so abweichende Verhalten des Alkannins Zweifel erregte, ob dieses dem Alizarin wirklich so nahe verwandt sei.

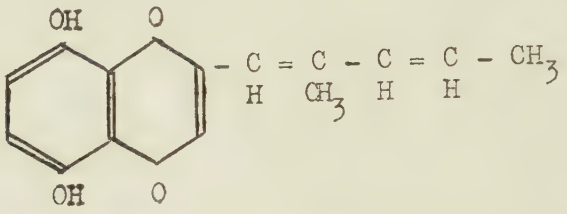
Bei der Reindarstellung des Alkannins aus einem von der Firma E.Merck in den Handel gebrachten Praeparat pro analysi fanden Raudnitz, Redlich und Fiedler,daß demnach der Methode von Liebermann und Römer[12] dargestellten Farbstoff stickstoffhaltige Verunreinigungen anhafteten, die zu ungenauen Analysenergebnissen führten. Für ein sorgfältig gereinigtes Alkannin stimmten die Analysen auf die Formel $C_{16}H_{14}O_4$.

Bei der Vakuum-Sublimation von Alkannin erhielten Raudnitz, Redlich und Fiedler spärliche Mengen roter Kristalle, die sich allerdings nur auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen als Naphthazarin erwiesen.Deshalb lösten die Forscher die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ in $C_{10}H_5O_4$-$C_6H_9$ auf. Die reduzierende Acetylierung lieferte das Tetraacetyl-leuko-alkannin von der Formel $C_{24}H_{24}O_8$, woraus folgt, daß das untersuchte Alkannin zwei Chinonsauerstoffe enthält; die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Alkannin hatten schon Carnelutti und Nasini durch Acetylierung bewiesen. Bei der Oxydation von Alkannin mit verdünnter Salpetersäure erhielten Raudnitz und seine Mitarbeiter zwar Oxalsäure, nicht aber die von Carnelutti und Nasini[9] beobachtete Bernsteinsäure. Aus Alkannin konnte weder mit p-Toluolsulfosäure-methylester noch mit Diazo-methan für die Konstitutionsbestimmung brauchbare Verbindungen erhalten werden.

Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von O.Fischer[28] und von R.Kuhn und A.Winterstein[29] schlagen Raudnitz,

28) O.Fischer und A.Sapper, J.pr. (2) 83, 201 (1911).
29) R.Kuhn und A.Winterstein, Helv.chim.Acta 12, 899 (1929).

Redlich und Fiedler auf Grund ihrer Untersuchungen für ihr Alkannin zunächst folgende Strukturformel vor.



Mit dieser Formel würde nach Ansicht der Verfasser auch die Tatsache in Einklang stehen, daß von dem Tetraacetyl-leuko-alkannin bei der katalytischen Hydrierung unter dem Einfluß von Platinoxyd vier Wasserstoff-Atome aufgenommen werden.

Gelegentlich einer Mitteilung über einen Apparat für die Sublimation im Hochvakuum haben H.Dieterle und B.Holländer[30] auch erwähnt, daß sie aus Radix Alkannae einen kristallisierten Farbstoff erhalten hätten.

In einer vor wenigen Tagen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienenen Arbeit berichten dann H.Dieterle, A.Salomon und E.Nosseck[31] über die bei der Untersuchung eines durch Benzolextraktion aus der Wurzel dargestellten Alkannins von ihnen gewonnenen Ergebnisse und bestätigen die Beobachtungen von Raudnitz, Redlich und Fiedler[26] über die Funktion der im Alkannin enthaltenen Sauerstoff-Atome. Sie erhielten das Alkannin in mikrokristallinen Blättchen vom F.P. 120° und fanden seine Zusammensetzung nicht wie Raudnitz, Redlich und Fiedler[26] zu $C_{16}H_{14}O_4$, sondern zu $C_{15}H_{14}O_4$, also in Übereinstimmung mit den Befunden von Carnelutti und Nasini[9] und auch mit denen von Liebermann und Römer[12].

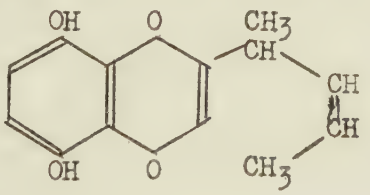
Die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ verlangt aber 69,74 % Kohlenstoff und nicht wie H.Dieterle und Mitarbeiter angeben 69,38 %.

H.Dieterle und seine Mitarbeiter haben ebenfalls das Diacetyl-alkannin und das Tetraacetyl-dihydro-alkannin dargestellt. Bei der Zinkstaubdestillation des

30) H.Dieterle und B.Holländer, Arch.265, 118 (1927) Ber.d.pharm.Ges. 37,118 (1927).
31) H.Dieterle,A.Salomon und E.Nosseck,B.64,2086 (1931).

Alkannins erhielten sie ß-Methylanthracen und bei dem Ozonabbau in Chloroform eine purpurrote bei 140° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_8$, die sie für eine Dioxy-naphthochinon-dicarbonsäure ansprechen. Bei weiterer Einwirkung von Ozon auf diese Säure konnten sie einen Aldehyd von der Formel $C_{11}H_6O_5$ fassen und diesen als Phenylhydrazon $C_{17}H_{12}O_4N_2$ charakterisieren. Dieterle und seine Mitarbeiter haben zur Aufklärung der Struktur der Dioxy-naphthochinon-dicarbonsäure die beiden nach der Diels Alder'schen Synthese dargestellten 1- und 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy - anthrachinone dem Ozonabbau unterworfen, aber eine mit der aus dem Alkannin erhaltenen Säure identische Verbindung nicht erhalten können. Auch Dieterle und seine Mitarbeiter kommen zu der Auffassung, daß Alkannin ein Dioxy-anthrachinon-Derivat nicht sein kann, da es sowohl in seinem Verhalten gegenüber Ozon, als auch bei der Hochvakuum-Sublimation wesentlich von dem oben genannten 1-Methyl-tetrahydro-dioxy-anthrachinon abweicht. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon gibt bei der Hochvakuum-Sublimation eine Verbindung der Formel $C_{13}H_8O_3$, das Alkannin dagegen neben 1-Methyl-chinizarin eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$, welche in orangeroten Nadeln vom F.P. 140° kristallisiert.

Bei der katalytischen Hydrierung des Alkannins in Eisessiglösung unter dem Einfluß von Palladium-Kohle wurden primär vier Wasserstoff-Atom aufgenommen, von denen aber zwei durch Luftoxydation wieder abgespalten wurden. Die Versuche von Dieterle und seinen Mitarbeitern stehen mit der von ihnen angegebenen Formel




in Einklang.

Bereits vor mehreren Jahren hat K.Köhler[32] auf Veranlassung von K.Brand die Inhaltsstoffe der Alkannawurzel untersucht und sich vorwiegend mit der farblosen "wachsähnlichen" Verbindung beschäftigt. Vom Alkannin stellte er eine Zinnchlorid-Doppelverbindung $C_{15}H_{14}O_4 \cdot SnCl_4$ dar.

32) K.Köhler, Diss. Gießen 1926.

Auf Veranlassung von Herrn Prof.Dr.K.Brand habe ich die Untersuchungen von Köhler über die Inhaltsstoffe der Alkannawurzel fortgesetzt. Als Ausgangsmaterial für meine Arbeit diente Radix Alkannae concis. von der Firma E.Merck, Darmstadt, da nach Angaben von Köhler [32] bei der Gewinnung des Farbstoffs aus Handels-Alkanna-Extrakten die diesen häufig "handelsüblich" beigemischten fetten Öle die Reinigung des Farbstoffs erschwerten.

Zur Identitätsprüfung[33] wurde auch eine Probe Radix Alkannae tot. mitbezogen. Die walzenförmige ungefähr 15 cm lange und ca. 1 cm dicke Wurzel war stark zerklüftet. Im oberen Teil löste sich die Wurzel in einzelne gesonderte Stränge auf, weiter unten erschien sie wie aus mehreren Strängen zusammengedreht, das Ganze machte den Eindruck von mehreren Wurzeln, die unten zusammengewachsen waren. Umgeben war die Wurzel von einer dünnen, leicht abblätternden, dunkelpurpurnen, starkfärbenden Borke, darunter befand sich eine schmale, weiße Rinde und ein unregelmäßiger Holzkörper.

In der geschnittenen Droge waren neben den zerkleinerten Wurzelteilchen in großen Mengen Bruchstücke der farbstoffhaltigen Borke zu finden.

Auch durch eine mikroskopische Untersuchung konnte Radix Alkannae als solche erkannt werden[+]. Der unregelmäßige Holzkörper zeigte einen schwach gelappten Querschnitt und enthielt zwischen den breiten Markstrahlen zahlreiche Hoftüpfelgefäße, in deren Begleitung sich dickwandige Holzfasern befanden und tangentiale Streifen von Holzparenchym. Durch ein breites, 8-10 Zellreihen umfassendes Kambium war der Holzteil von den radial angeordneten, dünnwandigen, farblosen Zellen der sekundären Rinde getrennt. Die äußeren Zellschichten der Rinde waren verkorkt und enthielten in ihrer äußersten nur schwach verkorkten Reihe den roten öligen Farbstoff.

Die Extraktion der Droge wurde mit durch konzentrierte Schwefelsäure gereinigtem und frisch destillier-

33) Vgl. A.Tschirch, Handb.d.Pharmacognosie III2 956, Leipzig 1925; E.Gilg, W.Brandt und P.N.Schürhoff, Lehrbuch d.Pharmacognosie, 364, Berlin 1927; Ella Eriksson, Ber.d.Dtsch.Pharm.Ges. 20, 202 (1910).

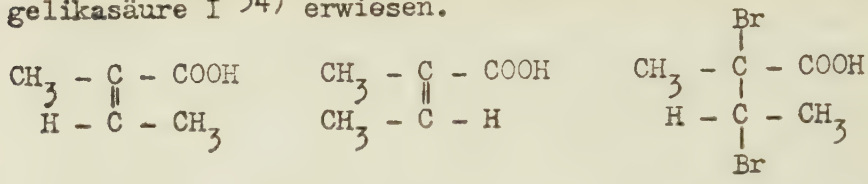
+) Dem Direktor des Botanischen Instituts und Gartens, Herrn Prof.Dr.Claußen, danke ich herzlichst für das freundliche Entgegenkommen, das mir die mikroskopische Untersuchung ermöglichte.

tem Petrolaether vom K.P.28-40° durchgeführt unter Verwendung der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur, welche die Verluste an Lösungsmittel auf ein Minimum herabsetzte. Das so erhaltene Extrakt wurde auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit und dann nach dem Vorschlage von Liebermann und Römer[12] mit absolutem Aether behandelt. Hierbei blieben etwa 20 % des Extraktes von einer - allerdings durch Farbstoff stark verunreinigten - farblosen Verbindung, auf die weiter unten eingegangen wird, ungelöst. Die aetherische Lösung, welche die Hauptmenge des Farbstoffs enthielt, wurde von Aether befreit und der Rückstand - in der vorliegenden Arbeit "Alkannin A" genannt - mit Alkalilösungen von verschiedener Konzentration behandelt.

Bei Verwendung von 10%-iger Kalilauge entstand eine schwarzblaue Kaliumverbindung, welche in Wasser nur sehr unvollkommen löslich war und die Ausbeuten an Farbstoff ganz wesentlich verringerte. Nicht viel besser waren die Ausbeuten bei Ersatz der 10%-igen durch 5%-ige Kalilauge. Dagegen lieferte eine 1%-ige Kalilauge zunächst eine klare, blaue Lösung, aus der sich auf weiteren Zusatz von 1%-iger Kalilauge ebenfalls die schwarzblaue Kaliumverbindung in Brocken abschied. Aus den filtrierten blauen Lösungen wurde durch verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure und Kohlensäure der Farbstoff in rotvioletten Flocken abgeschieden, die sich nach eintägigem Stehen gut absaugen ließen. Da die Mutterlaugen von dem abgesaugten Farbstoff einen deutlichen, an niedrige Säuren der aliphatischen Reihe erinnernden Geruch zeigten, so lag die Vermutung nahe, daß beim Behandeln des Extrakts mit Alkalilösung eine Spaltung des nativen Farbstoffs erfolgt war. Bestärkt wurde ich in dieser Auffassung noch dadurch, daß der aus der Alkalilösung abgeschiedene Farbstoff ohne Zweifel sich von dem nativen Farbstoff in Bezug auf Farbton und Löslichkeit unterschied.

Um einen Einblick in den durch Alkalilösung verursachten Spaltungsvorgang zu gewinnen, wurden die von dem abgesaugten Farbstoff erhaltenen Mutterlaugen nach der Neutralisation mit Soda zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 50%-iger Schwefelsäure destilliert. Aus dem Destillat wurde in geringer Menge ein durch den Farbstoff ganz schwach gefärbtes Öl von widerlich schweißartigem Geruch und brennend saurem Geschmack erhalten,

woraus farblose Kristalle vom F.P.45° und der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$ isoliert werden konnten, die sich als Angelikasäure I [34] erwiesen.



I II III

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° lagerte sich die Angelikasäure I in die bei 64,5° schmelzende Tiglinsäure II [35] um, und von Brom wurde die Angelikasäure I in die bei 86° schmelzende α,ß-Dibrom-α-Methylbuttersäure III [36] verwandelt. Der nicht kristallisierende Anteil des Öles reichte zur Identifizierung nicht aus. Möglicherweise besteht er lediglich aus einem Gemisch von Angelika- und Tiglinsäure [37], welch' letztere aus der Angelikasäure sowohl unter dem Einfluß von Alkali [38] als auch von Schwefelsäure [35] entsteht.

Um festzustellen, ob die Angelikasäure auch wirklich ein Bestandteil des Alkannins ist und nicht nur ein Begleiter desselben im Extrakt, wurde sowohl das "Alkannin A" als auch das Rohextrakt zunächst einer mehrstündigen Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei wurden aber nur ganz geringe Spuren flüchtiger Säuren erhalten. Sobald aber das mit Wasserdampf vorbehandelte Extrakt wieder mit Alkali oder Schwefelsäure behandelt wurde, konnte auch bei der Destillation wiede. Angelikasäure als α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure gefasst werden.

Da also aus dem "Alkannin A" durch Alkalien der Farbstoff in unveränderter Form nach der oben beschriebenen Methode nicht isoliert werden konnte, wurden folgende Versuche zu seiner Gewinnung angestellt. Zunächst wurde versucht, dem "Alkannin A" den Farbstoff durch heißen 50%-igen Alkohol zu entziehen. Es wurde so ein

34) Pfeiffer, Ph.Ch. 48,59; Beilstein, Handbuch d.org. Chemie IV.Aufl. II 428.
35) E.Demarçay, B. 9, 1933 (1876).
36) A.Pagenstecher, A. 195, 122 (1879); J.Wislicenus, A. 272, 16 ff. (1893).
37) F.Beilstein und E Wiegand, B. 17, 2261 (1884).
38) R.Fittig, A. 283, 107 (1894).

dickflüssiges, rotes Öl erhalten, das auch bei monatelangem Stehen im Eisschrank wohl zäher wurde, aber nicht kristallisierte. Dieses Öl wird in der folgenden Mitteilung Farbstoff I genannt.

Dann wurde das "Alkannin A" mit kaltem Methanol ausgeschüttelt und die erhaltene Farbstofflösung durch Destillation vom Methanol befreit. Die Lösung des hierbei zurückbleibenden, roten, öligen Rückstands in niedrigsiedendem Petrolaether wurde dann mit n/20-Kalilauge (0,28%) behandelt und die erhaltene blaue, alkalische Lösung mehrmals mit Petrolaether gewaschen. Die Petrolaetherschichten hinterließen beim Verdunsten des Lösungsmittels widerlich riechende, rotbraune Schmieren. Ob diese mit der von Carnelutti und Nasini[9]) erwähnten rotbraunen Säure identisch sind, kann nicht entschieden werden. Aus den alkalischen Lösungen wurde der Farbstoff durch Salzsäure stets in Form leuchtend roter, öliger Tropfen ausgeschieden, die in Aether aufgenommen wurden und nach dem Entfernen des Aethers ein leuchtend rotes Öl - Farbstoff II - bildeten. Auch dieses Öl zeigte keine Kristallisation und blieb nach längerem Stehen klar und durchsichtig, während "Alkannin A" und Farbstoff I unter diesen Bedingungen namentlich in der Durchsicht grießliche Abscheidungen mehr oder weniger deutlich erkennen ließen. Durch Behandlung mit stärkerer Kalilauge konnte aus dem Farbstoff II ebenfalls Angelikasäure abgespalten werden.

Als zweckmäßigste Gewinnung des unveränderten Alkannafarbstoffs hat sich seine Abscheidung in Form einer Kupferverbindung aus benzolischer Lösung von "Alkannin A" mit Hilfe einer wässrigen Kupferacetatlösung erwiesen. Die dunkelviolettrote Kupferverbindung ist sowohl in Wasser als auch in Benzol unlöslich und kann deshalb durch Auswaschen mit Wasser und Extraktion im Soxleth mit Benzol von den fremden Begleitstoffen leicht befreit werden. Wird die Kupferverbindung mit Aether geschüttelt und mit Salzsäure zerlegt, so erhält man eine leuchtend rote aetherische Lösung, die nach dem Entfernen des Aethers den Farbstoff als rotes Öl zurückläßt. Dieses Öl, - in der vorliegenden Mitteilung Farbstoff III genannt - erstarrte ebenfalls nicht und zeigte bei langem Aufbewahren keinerlei grießliche Abscheidungen. Angelikasäure konnte auch aus diesem Farbstoff III durch Alkalibehandlung abgespalten werden.

Für die Analyse wurde der Farbstoff III nochmals in benzolischer Lösung mittels einer wässrigen Kupferacetatlösung in die Kupferverbindung übergeführt, die nach sorgfältigem Waschen und Extrahieren mit Wasser und Benzol in der oben beschriebenen Weise mit Aether und Salzsäure zerlegt wurde. Die aetherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Farbstoff zunächst bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd und Paraffin im Vakuum, und dann bei 100° im Vakuum getrocknet.

Der Farbstoff erwies sich, sowohl nach der Probe von Lasseigne, als auch bei der Kjeldahl-Bestimmung - der hierbei gefundene Gehalt von 0,002% Stickstoff dürfte innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen - frei von Stickstoff.

Die Elementaranalyse des bei Raumtemperatur getrockneten Farbstoffs ergab auf die Formel $C_{21}H_{22}O_6$ stimmende Werte, die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Farbstoffs dagegen Werte, die auf die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ stimmen. Da der Farbstoff bei Raumtemperatur auch im Vakuum noch Aether und Benzol in Spuren zurückhalten kann, und unter Berücksichtigung der mit dem gespaltenen Farbstoff erhaltenen Analysenergebnisse, ziehe ich für den Farbstoff die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ der Formel $C_{21}H_{22}O_6$ vor.

Das Molekulargewicht des Farbstoffs wurde in gefrierendem Benzol zu 343, 349 und in erstarrendem Menthol zu 395 gefunden, während die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ ein Mol.=Gewicht von 358 verlangt.

Die Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff ergab die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Farbstoff III, und die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel zeigte, daß Methoxylgruppen im Farbstoff III nicht vorhanden sind.

Die Kupferverbindung wurde für die Analyse aus dem analysenreinen Farbstoff in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Das Kupfer wurde bestimmt, sowohl als Kupferoxyd, als auch als Kupfer-1-sulfid. Gefunden wurden 14,8 und 14,7 bzw. 14,96 und 14,9% Kupfer. Legt man dem Farbstoff III die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ zu Grunde, so entspricht die Kupferverbindung der Formel $C_{20}H_{20}O_6Cu$. Diese Verbindung würde 57,2% C, 4,8% H und 15,1% Cu enthalten. Bei der Elementaranalyse wurden für den Kohlenstoff etwas zu niedere Werte erhalten: im Mittel aus

vier Analysen 56,8% C, 4,6% H und 15,2 % Cu als CuO (Glührückstand im Schiffchen). Die Bestimmung des Kohlenstoffs in der Kupferverbindung auf nassem Wege ergab bei der Verwendung von Chrom-Schwefelsäure einen zu niederen Wert (55,8 %), mit Natriumpersulfat-Schwefelsäure einen etwas zu hohen Wert (57,97 %), was aber mit den Beobachtungen von Débourdeaux [39] bei der Kohlenstoffbestimmung mit Natriumpersulfat und Schwefelsäure in Einklang steht.

Um weitere Aufklärung über die Anzahl der Hydroxylgruppen im Farbstoff III und über den Verlauf der Bildung der Kupferverbindung zu erlangen, wurde die bei der Darstellung der Kupferverbindung entstehende Menge freier Essigsäure nach der Methode von Machemer[40] bestimmt. Gefunden wurden 1,7 Mol freier Essigsäure, während bei der Reaktion

$$C_{20}H_{22}O_4(OH)_2 + (CH_3COO)_2Cu \longrightarrow$$

$$C_{20}H_{22}O_4O_2Cu + 2\ CH_3COOH$$

2 Mol Essigsäure entstehen sollten. Dieser Wert zeigt jedenfalls, daß 1 Atom Kupfer nicht 1 Atom, sondern 2 Atome Wasserstoff im Farbstoff $C_{20}H_{22}O_6$ ersetzt.

Auch die in dem Farbstoff III enthaltene Angelikasäure wurde quantitativ bestimmt, doch wurden nur brauchbare Werte erhalten nach der acidimetrischen Acetylbestimmungs-Methode von Wenzel[41], bei der die abgespaltene Angelikasäure im Vakuum abdestilliert wurde. Gefunden wurden 27,8 und 27,5 % Angelikasäure statt 27,9 %, welche nach der Gleichung

$$C_{20}H_{22}O_6 \longrightarrow C_{15}H_{14}O_4 + C_5H_8O_2$$

erhalten werden sollten.

Bei der Bestimmung der Bromzahl des Farbstoffs I nach Mc Ilhiney[42] wurden für 1 Mol $C_{20}H_{22}O_6$ fast genau vier Atome Brom verbraucht und etwa 0,4 Mol Bromwasserstoff gebildet. Es ist hierbei sehr wahrscheinlich, daß

39) L.Débourdeaux, C. 1921 IV 224.
40) H.Machemer, J.pr. 127, 136 (1930).
41) F.Wenzel, M. 18, 659 (1897); H.Meyer, Lehrb. d. org.-chem.Methodik, I 680, Berlin 1922.
42) Mc Ilhiney, Am.Soc. 21, 1087 (1899); H.Meyer, Lehrb. d.org.-chem. Methodik, I 1126, Berlin 1922.

durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs der native Farbstoff in Angelikasäure und in den zersetzten Farbstoff aufgespalten wurde, und daß jedes der beiden Spaltprodukte zwei Brom-Atome angelagert hat. Das Vorhandensein einer reaktionsfähigen Kohlenstoff-Doppelbindung in dem gespaltenen Farbstoff würde mit den Angaben von H. Dieterle, A.Salomon und E.Nosseck[31] übereinstimmen. Nimmt man dagegen an, daß die vier Brom-Atome von dem nativen Farbstoff $C_{20}H_{22}O_6$ ohne Aufspaltung aufgenommen wären, so müßte bei der Bromierung eine Tetrabrom-Verbindung $C_{20}H_{22}O_6Br_4$ mit 35,4 % C, 3,27 % H und 47,2 % Br erhalten werden. Bei der Bromierung, die allerdings unter starker Erwärmung und lebhafter Bromwasserstoffentwicklung verlief, wurde eine Verbindung erhalten, deren Elementaranalyse folgende Werte lieferte: 36,1 % C, 3,2 % H und 48,2 % Br (Mittelwerte). Diese Werte stimmen aber wesentlich besser auf ein Tribromderivat des gespaltenen Farbstoffs: $C_{15}H_{13}O_4Br_3$ mit 36,2 % C, 2,6 % H und 48,3 % Br. Bei der Bromierung wäre demnach die Angelikasäure als α,ß-Dibrom-α-Methyl-Buttersäure abgespalten worden und zwei Atome Brom wären durch Addition, ein Atom Brom durch Substitution in das Molekül des zersetzten Farbstoffs eingetreten.

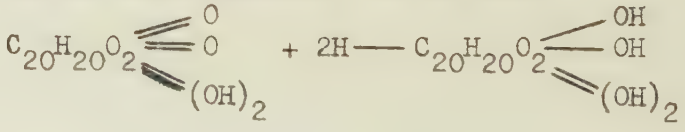
Unter dem Einfluß von Zinkoxyd-Palladium-Katalysator nahm der Farbstoff III zwei Atome Wasserstoff entsprechend der Formel

$$C_{20}H_{22}O_6 + H_2 \longrightarrow C_{20}H_{24}O_6$$

auf, wobei sich die Lösung grün färbte.

Bei der Reduktion mit Titan-3-chlorid verbrauchten 1 Mol Farbstoff III 2 Mol Titan-3-chlorid. Es wurden also ebenfalls wie bei der Hydrierung zwei Wasserstoff-Atome aufgenommen. Das Reduktionsprodukt schied sich in grünen Flocken aus.

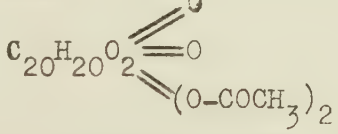
Da der Farbstoff sowohl unter dem Einfluß von Zinkoxyd-Palladium, als auch bei dem Behandeln mit Titan-3-chlorid nur zwei Atome Wasserstoff aufnahm, während Angelikasäure von Titan-3-chlorid nicht reduziert wurde, so erscheint die Annahme berechtigt, daß zunächst nur zwei Carbonylgruppen reduziert worden sind.



Mit dieser Auffassung steht auch der bei den Reduktionen beobachtete Farbumschlag von Rot nach Grün in Einklang. Die Gründe, welche die Kohlenstoff-Doppelbindungen bei der Hydrierung vor der Reduktion schützten, bedürfen noch der Aufklärung.

Die Einwirkung von Diazomethan auf den Farbstoff III - wobei die besten Ergebnisse mit der von H.Meerwein, Th.Bersin und W.Burneleit[43] angegebenen Methode erhalten wurden - führten zu rotbraunen Verbindungen, die zweifelsohne Methoxyl enthalten, aber deren quantitative Methoxylbestimmung zu verwertbaren Formeln nicht führte. Eine Elementaranalyse ergab die Werte für die Formel $C_{21}H_{24}O_6$, die aber mit der gefundenen Methoxylmenge nicht in Einklang zu bringen ist. Auch Raudnitz, Redlich und Fiedler[26] konnten aus ihrem durch Spaltung mit Alkali erhaltenen Farbstoff mit Diazomethan eine für die Konstitutionsbestimmung des Alkannins brauchbare Verbindung nicht erhalten.

Während die Acetylierung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin nach der Methode von A.Eichhorn und F.Hollandt[44] zu einem verwertbaren Acetylderivat nicht führten, wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Verbindung vom F.P.146° erhalten, deren Elementaranalyse am besten auf die Formel $C_{24}H_{26}O_8$ stimmte. Legt man diese Formel zu Grunde, so würden bei der Acetylierung zwei Acetylgruppen eingetreten sein, ohne die Angelikasäure abzuspalten. Der Acetylverbindung würde mithin die Formel zukommen:

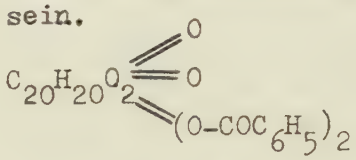


Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß gegen diese Formel Bedenken insofern bestehen, als Dieterle und seine Mitarbeiter[31] aus dem mit Alkali gespaltenen Farbstoff eine Acetylverbindung erhalten haben, deren F.P. 147° beträgt, mithin von dem der oben beschriebenen Acetylverbindung kaum abweicht. Ob diese Übereinstimmung nur eine zufällige ist, oder ob es sich doch um die gleiche Verbindung handelt, bedarf noch der Klärung.

Beim Behandeln des Farbstoffs III mit Benzoylchlo-

43) H.Meerwein, Th.Bersin und W.Burneleit, B.62, 1006 Anm. (1929).
44) A.Einhorn und F.Hollandt, A. 301, 95 (1898).

rid in Gegenwart von Pyridin wurde eine Verbindung vom F.P. 194° erhalten, deren Elementaranalyse auf die Formel $C_{34}H_{30}O_8$ stimmt. Auch hier würden zwei Benzoylreste in das Farbstoffmolekül ohne Abspaltung der Angelikasäure eingetreten sein.



Bei Ersatz des Benzoylchlorids durch o-Brom-benzoylchlorid wurde eine Verbindung von eindeutiger Zusammensetzung nicht erhalten.

Bei der Oxydation des Farbstoffs III mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung konnte lediglich Oxalsäure erhalten werden, dagegen gelang der einwandfreie Nachweis von Bernsteinsäure nicht.

Die Reduktion des Farbstoffs II mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor führte zu einer nicht kristallisierenden, farblosen Verbindung vom F.P. 155 - 157°, die nach der Analyse nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestand und auf die Formel $C_{15}H_{24}$ stimmte. Diese Formel läßt sich zu der eines hydrierten Naphthalin-Abkömmlings $C_{10}H_{13}-C_5H_{11}$ auflösen.

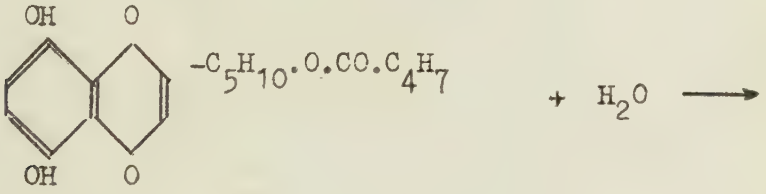
Beim Behandeln des Farbstoffs mit Kalilauge nach der bisher für die Darstellung von Alkamin üblichen Methode wurde ein roter Farbstoff erhalten,der zwar hartnäckig Alkali zurückhielt, aber schliesslich in der im Versuchsteil beschriebenen Weise doch alkalifrei isoliert werden konnte. Den Schmelzpunkt dieses Farbstoffs, der unter dem Mikroskop kristalline Struktur erkennen ließ, fand ich zu 129°, während Dieterle und Mitarbeiter [31] 120° angeben. Die Elementaranalyse des Farbstoffs ergab Werte, die ähnlich sind wie die von H.Dieterle, A.Salomon und E.Nosseck[31], wesentlich aber von denen, die H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler angeben, abweichen. Die Werte stimmen auf die Formel $C_{15}H_{14}O_4$.

Von Titan-3-chlorid wurde der gespaltene Farbstoff zu einer grünen Verbindung reduziert unter Verbrauch einer 2,5 Atomen Wasserstoff entsprechenden Menge Titan-3-chlorid. Die Behandlung mit Diazomethan führte bisher noch zu keinem eindeutigen Ergebnis.

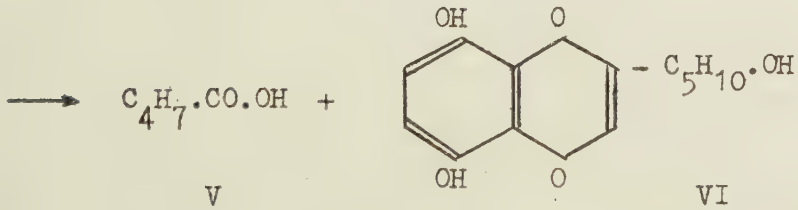
Wurde der Farbstoff III mit einer alkoholischen Lö-

sung von Natriumacetat gekocht, so trat gelegentlich heftige Reaktion ein unter Abspaltung von Angelikasäure. Die entstandene blauviolette Lösung färbte sich auf Zusatz von Salzsäure grün und schied schließlich einen Farbstoff in grünen Flocken ab, der noch nicht aschefrei erhalten werden konnte.

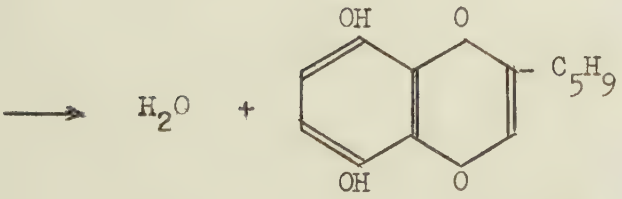
Auf Grund meiner experimentellen Befunde und der Mitteilung von H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler[26] einerseits und der von H.Dieterle, A.Salomon und E.Nosseck[31] andererseits kann man für den in der Alkannawurzel vorkommenden, öligen roten Farbstoff Formel IV - abgesehen von anderen Möglichkeiten - in Betracht ziehen. Demnach wäre also der native Farbstoff ein Ester[45] eines Farbalkohols und der Angelikasäure. Unter dem Einfluß von Alkali oder Mineralsäuren würde dieser in Angelikasäure V und einen Farbalkohol VI gespalten werden, der sofort unter Wasseraustritt und Bildung einer Doppelbindung in Alkannin VII übergeht.




IV




V VI




VII

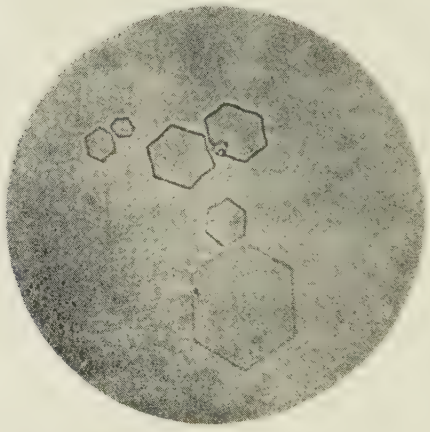
Diese Formel würde nicht nur die flüßige Beschaf-

45) K.Brand, Sitzungsberichte d.Ges.z.Beförderung der Naturwissenschaften zu Marburg, 65, 146 (1930).

fenheit[46], sondern auch die Öllöslichkeit des nativen Alkannafarbstoffs erklären.

Die weiterhin in der Alkannawurzel vorkommende farblose Verbindung, die von C.Liebermann und M.Römer[12] erstmalig beschrieben und als schönes farbloses Wachs bezeichnet wurde, ist in letzter Zeit von K.Köhler [32] auf Veranlassung von K.Brand untersucht worden.

Es gelang mir zum ersten Male, diese Verbindung in wohlausgebildeten, sechsseitigen Plättchen vom F.P.78,2° zu erhalten, die unter dem Mikroskop bei ungefähr 600-facher Vergrößerung folgendes Bild zeigten.



Die Elementaranalyse der Verbindung ergab ähnliche Resultate, wie die von K.Köhler; die erhaltenen Werte entsprechen der Formel $C_{24}H_{48}O$ oder $C_{25}H_{50}O$. Die Verbindung ist, worauf schon K.Köhler[32] hinweist, außerordentlich beständig und indifferent gegen chemische Reagentien: sie reagiert weder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, noch mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin, nicht mit Hydroxylamin und auch nicht mit Semicarbazid. Ebenso erwies sie sich gegen Oxydationsmittel als außerordentlich widerstandsfähig und lieferte bisher nur in ganz geringen Mengen eine feste Säure neben flüch-

46) R.Kuhn, A.Winterstein und W.Kaufmann, "Die Naturwissenschaften" 18, 418 (1930); B. 63,1489 (1930).

tigen Stoffen, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Reduktion mit Natrium und Aethylalkohol oder Amylalkohol führte ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es konnte zwar durch Behandeln des Reduktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in geringer Menge eine Verbindung vom F.P. 72° erhalten werden, deren Analyse auf eine Acetylverbindung der Formel $C_{24}H_{47}.O.CO.CH_3$ oder $C_{25}H_{49}.O.CO.CH_3$ stimmte und die sich durch größere Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln von der Ausgangsverbindung unterschied; die Analysenwerte lassen aber auch eine andere Deutung zu.

Die farblose Verbindung ist optisch inaktiv. Die Bestimmung der Dichte bei 90° und die Bestimmung des Brechungs= und Zerstreuungsvermögens ergab folgende Werte.

$$d\,\frac{92}{4} = 0{,}8172.$$

$$n_{\alpha}^{92} = 1{,}43460, \quad n_{He}^{92} = 1{,}43688, \quad n_{\beta}^{92} = 1{,}44231.$$

Die Auswertung dieser Ergebnisse auf die Formel $C_{24}H_{48}O$ und die Formel $C_{25}H_{50}O$ ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

| | $M_{\alpha}$ | $M_D$ | $M_{\beta}$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 112,43 | 112,94 | 114,16 | 1,73 |
| Ber.für $C_{24}H_{48}O$' | 111,87 | 112,35 | 113,57 | 1,70 |
| E M | +0,56 | +0,59 | +0,59 | +0,03 |
| E Σ | +0,16 | +0,17 | +0,17 | +1,8 % |

| | $M_{\alpha}$ | $M_D$ | $M_{\beta}$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 112,43 | 112,94 | 114,16 | 1,73 |
| Ber.für $C_{24}H_{48}O$ < | 111,99 | 112,47 | 113,68 | 1,69 |
| E M | +0,44 | +0,47 | +0,48 | +0,04 |
| E Σ | +0,12 | +0,13 | +0,14 | +2,4 % |

| | $M_\alpha$ | $M_D$ | $M_\beta$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 112,43 | 112,94 | 114,16 | 1,73 |
| Ber.für $C_{24}H_{48}O$'' | 112,54 | 113,04 | 114,28 | 1,74 |
| E M | -0,11 | -0,1 | -0,12 | -0,01 |
| E Σ | -0,03 | -0,03 | -0,03 | -0,6 % |

| | $M_\alpha$ | $M_D$ | $M_\beta$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 116,91 | 117,44 | 118,71 | 1,80 |
| Ber.für $C_{25}H_{50}O$' | 116,47 | 116,97 | 118,23 | 1,76 |
| E M | +0,44 | +0,47 | +0,48 | +0,04 |
| E Σ | +0,12 | +0,13 | +0,13 | +2,3 % |

| | $M_\alpha$ | $M_D$ | $M_\beta$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 116,91 | 117,44 | 118,71 | 1,80 |
| Ber.für $C_{25}H_{50}O$< | 116,58 | 117,09 | 118,35 | 1,77 |
| E M | +0,33 | +0,35 | +0,36 | +0,03 |
| E Σ | +0,09 | +0,1 | +0,1 | +1,7 % |

| | $M_\alpha$ | $M_D$ | $M_\beta$ | $M_{\beta-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gef. | 116,91 | 117,44 | 118,71 | 1,80 |
| Ber.für $C_{25}H_{50}O$'' | 117,13 | 117,66 | 118,95 | 1,82 |
| E M | -0,22 | -0,22 | -0,24 | -0,02 |
| E Σ | -0,06 | -0,06 | -0,07 | -1,1 % |

Die oben angegebenen Werte stimmen am besten auf eine Keto-Verbindung der Formel $C_{23}H_{48}.CO$ oder $C_{24}H_{50}.CO$ ohne Doppelbindung.

## Beschreibung der Versuche.

### Extraktion der Alkannawurzel mit niedrigsiedendem Petrolaether (K.P.28-40°).

Da die im Handel befindlichen Alkannaextrakte nicht immer frei von zugesetzten fetten Ölen[32] sind, und da man keine Gewähr dafür hat, daß die Extraktion mit den reinsten Lösungsmitteln und unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt wurde, wurde das für die vorliegenden Versuche verwandte Alkannaextrakt von mir selbst aus der Alkannawurzel gewonnen. Die Droge, Radix Alkannae concis., stammte von der Firma E.Merck, Darmstadt, und wurde mit gereinigtem[47] niedrigsiedendem Petrolaether vom K.P.28-40° im Perkolator extrahiert.

Der Perkolator wurde in der folgenden Weise beschickt: Auf die in der unteren Spitze sich befindende durchlöcherte Porzellanplatte wurde ein entsprechend großes Stück Filtrierpapier und auf dieses eine fingerdicke Lage reiner, mit Petrolaether ausgezogener Watte gelegt. Nun wurde der Perkolator mit der Droge gefüllt und diese so fest zusammengedrückt, daß auch während der Extraktion Zwischenräume nicht entstehen konnten. Nachdem so viel niedrigsiedender Petrolaether oben aufgegeben worden war, daß dieser über der Droge stand, wurde der Perkolator wohl verschlossen 3-4 Stunden sich selbst überlassen.

Der Ablaufhahn des Perkolators stand durch ein Glasrohr mit einem Kolben in Verbindung, der sich auf einem Wasserbade befand, und aus dem der Petrolaether der Extraktlösung ohne Unterbrechung abdestilliert wurde. Durch ein langes Glasrohr und einen gut wirkenden Sicherheitskühler wurde der übergehende Petrolaether sofort wieder oben auf die Droge in den Perkolator geleitet, und so wurden auch während der Sommermonate größere Verluste an Lösungsmittel bei der Extraktion vermieden.

Die Extraktion wurde jeweils solange durchgeführt,

47) E.Nölting und Ch.Schwartz, B. 24, 1606 (1891).

bis der ablaufende Petrolaether fast vollkommen farblos war. Auf diese Weise konnten leicht innerhalb von 24-30 Stunden 1,5 - 2,0 kg Droge ausgezogen werden.

Das im Kolben hinterbleibende Rohextrakt wurde noch heiß in Porzellankruken ausgegossen, die zur völligen Entfernung des Petrolaethers noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Die Ausbeute an Rohextrakt betrug 3,7 - 3,8 %.

| Menge der Droge | Lösungs-mittel | Dauer der Extraktion | Gewonnenes Extrakt | Ausbeute in % |
|---|---|---|---|---|
| 1,7 kg | 6 l | 27 St. | 65 g | 3,8 |
| 1,9 kg | 6 l | 32 St. | 73 g | 3,8 |
| 1,7 kg | 6 l | 24 St. | 63 g | 3,7 |

Das auf diese Weise erhaltene Alkannin bildet eine salbenartige, tiefdunkelrote Masse mit metallglänzender Oberfläche, die bei 85 - 90° zu einem dünnflüßigen Öl schmilzt. Ihr Geruch ist süßlich aromatisch und kann im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren von mir nicht als unangenehm bezeichnet werden[12) 26)].

Trennung des Rohextraktes durch Behandlung mit absolutem Aether in "Alkannin A" und eine farblose Verbindung.

100 g Rohalkannin wurden mit 100 ccm absolutem Aether zu einem dünnen, gleichmäßigen Brei angerührt und dieser durch ein entsprechend großes Filter filtriert. Auf dem Filter hinterblieb ein voluminöser dunkelroter Rückstand, der noch zweimal mit je 50 ccm Aether nachgewaschen wurde. Die weitere Aufarbeitung dieses Rückstandes wird weiter unten in dem Abschnitt "Gewinnung einer farblosen, kristallinen Verbindung vom F.P. 78,2° aus den in Aether unlöslichen Anteilen des Rohalkannaextraktes" beschrieben.

Die vereinigten Filtrate, die in der Hauptsache nur den gelösten Farbstoff enthielten, wurden durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Das hinterbliebene tiefrote, dickflüßige Öl erstarrte bei längerem Stehen allmählich zu einer zähen, klebrigen Masse, in der sich nach ungefähr zwei Tagen noch Flocken

abschieden. Die Ausbeute betrug 80 - 81 %.

Der so gereinigte Farbstoff wird in den unten beschriebenen Versuchen als "Alkannin A" bezeichnet.

Versuche zur Isolierung des Farbstoffs durch Behandlung von "Alkannin A" mit 10, 5 und 1%-iger Kalilauge. Gewinnung der Angelikasäure (I) 45).

a) 10 g "Alkannin A" wurden in 50 ccm Petrolaether vom K.P.28 - 40° unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einigen Tropfen 10%-iger Kalilauge versetzt. Die rote Farbe schlug sofort nach Blau um, und nach einigem Schütteln fiel eine Kaliumverbindung in blauschwarzen Flokken aus, die den ganzen Kolbeninhalt zu einem Brei erstarren ließen. Die Kaliumverbindung wurde durch Absaugen von der Lauge möglichst befreit und so lange mit Benzol ausgewaschen, bis dieses nur noch schwach rot gefärbt ablief. Völlig farblos wurde das ablaufende Benzol nie. Die tiefschwarze Kaliumverbindung wurde dann im Vakuumexsikkator von den letzten Spuren Benzol befreit und mit Wasser angeschüttelt, wobei stets die Hauptmenge ungelöst blieb. Das blaue Filtrat wurde mit so viel 25%-iger Salzsäure versetzt, daß sich der Farbstoff in violetten Flocken ausschied. Der nach 24-stündigem Stehen abgesetzte Farbstoff wurde abgesaugt,mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.Nur ungefähr 0,2 g eines violettroten Pulvers wurden erhalten,da die Hauptmenge der abgetrennten Kaliumverbindung sich in Wasser nicht löste.

b) 50 g "Alkannin A" wurden in einem Mörser 5 mal mit je 300 ccm 5%-iger Kalilauge durchgeknetet,die entstandenen blauen Lösungen sofort durch ein Leinentuch koliert und dann durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Die Filtration verlief außerordentlich langsam, da sich aus den ursprünglich klaren Lösungen allmählich feine Flocken abschieden, die die Filterporen verstopften. Die vereinigten Filtrate wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich der Farbstoff in violetten Flocken abschied und außerdem ein intensiver Geruch nach einer flüchtigen Säure auftrat, der von den früheren Bearbeitern des Alkannins noch nicht erwähnt worden ist. Erst nachdem dieser Teil meiner Arbeit schon längere Zeit zum Abschluß gebracht worden war[45], haben H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler[26] Mitteilung von

dem Vorhandensein flüchtiger, aber nicht näher bezeichneter Bestandteile in ihrem Alkannin gemacht. Nach 24-stündigem Stehen wurde der Farbstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,3 g.

Das Filtrat von dem Farbstoff wurde sodann zur Gewinnung der flüchtigen Säure mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der hinterbliebene Rückstand wurde fein gepulvert, in einer mit einem Kühler versehenen tubulierten Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge 50%-iger Schwefelsäure versetzt, einige Stunden sich selbst überlassen und dann so lange erhitzt, bis die anfänglich trüb übergehende Flüssigkeit klar abtropfte. Das trübe Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, ausgeaethert und die aetherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. In einem hohen Becherglas wurde die filtrierte aetherische Lösung an einem kühlen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei ein schwach rötlich gefärbtes, stark saures Öl von widerlich schweißartigem Geruch und brennend saurem Geschmack zurückblieb, das an den Gefäßwandungen hochkroch, um an seinem oberen Rand kleine farblose Kristalle abzuscheiden. Durch längeres Stehenlassen im Eisschrank gelang es nicht, das Öl zum Kristallisieren zu bringen; erst in der Kälte des Winters 1929/30 schieden sich nach dem Animpfen eine größere Menge farbloser, wohlausgebildeter Kristalle ab, die einzeln aus der Mutterlauge herausgenommen und sorgfältig zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Auf diese Weise wurden 0,45 g der Säure isoliert, die nach dem Sublimieren den Schmelzpunkt von 45° zeigte.

Die Säure konnte durch ihren Schmelzpunkt, die Verbrennung, Umlagerung zur Tiglinsäure und Überführung in α,ß-Dibrom-α-Methyl-Buttersäure als Angelikasäure erkannt werden.

3,150 mg, 3,321 mg Subst.: 6,945 mg, 7,340 mg $CO_2$;
2,270 mg, 2,365 mg $H_2O$.
0,1862 g, 0,1766 g Subst.: 18,88 ccm, 17,95 ccm $n/10$ KOH.

$C_5H_8O_2$ (100,06). Ber.: C 59,96; H 8,06;
Gef.: C 60,13 60,28; H 8,06 7,97.
Mol.-Gew.: 98,6 98,4.

c) 50 g "Alkannin A" wurden unter gelindem Erwärmen mit 25 ccm Alkohol angeschüttelt und mit 400 ccm 1%-iger Kalilauge unter kräftigem Umschütteln versetzt, wobei fast der ganze Farbstoff bis auf einige an den Gefäßwandungen hartnäckig haften bleibende Spuren in Lösung ging. Bei dem Versuch, auch diese durch weiteren Zusatz von Lauge in Lösung zu bringen, zeigte die ursprünglich klare Lösung eine rasch zunehmende Trübung, und es schied sich eine blauschwarze Kaliumverbindung in festen Brocken ab. Die blaue Lösung wurde nun zuerst durch ein Leinentuch koliert, dann filtriert und der Farbstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Die rotvioletten Flokken des Farbstoffs konnten nach 24-stündigem Stehen abfiltriert werden; nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator betrug die Ausbeute 25,2 g.

Die aus der alkalischen Lösung ausgefallene Kaliumverbindung wurde auf Ton getrocknet und stellte ein blauschwarzes, fettig sich anfühlendes Pulver dar, das weder in Wasser noch in Kalilauge gelöst werden konnte. Ausbeute 33 g.

Die Filtrate des durch Kohlendioxyd abgeschiedenen Farbstoffs wurden zur Gewinnung der Angelikasäure mit Soda versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in einer Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge 50%-iger Schwefelsäure erhitzt, bis die anfänglich trüb übergehende Flüssigkeit klar ablief. Das trübe Destillat wurde mit Kochsalz ausgesalzen, mit Aether ausgeschüttelt und der aetherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Die filtrierte aetherische Lösung hinterließ beim langsamen Verdunsten ebenfalls ein widerlich schweißartig riechendes Öl, aus dem sich nach längerem Stehen in der Winterkälte, besonders beim Animpfen Angelikasäure vom F.P. 45° in einer Menge von 0,4 g abschied. Mischschmelzpunkt 45°.

Umlagerung der Angelikasäure (I) in Tiglinsäure (II).

0,07 g Angelikasäure wurden im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 300° erhitzt[35]. Die Umlagerung verlief fast quantitativ und die erhaltene Tiglinsäure zeigte sofort den Schmelzpunkt 64°. Nach einmaligem Umkristallisieren konnte die in kleinen Büscheln kristallisierende Tiglinsäure[35] vom F.P. 64,5 erhalten werden.

Darstellung der α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure (III).

Zur weiteren Identifizierung der Angelikasäure wurde sie in die α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure[36] übergeführt.

0,2439 g Angelikasäure wurden in 10 ccm entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit 40 ccm einer 1%-igen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (d.s. 0,4 g Brom gegen 0,3896 g der Theorie) versetzt. Nach 4 Stunden war die Bromfarbe der Reaktionsflüssigkeit fast völlig verschwunden. Der Schwefelkohlenstoff wurde in einem Glasschälchen auf dem Wasserbad verdampft, wobei ein rotbraunes Öl zurückblieb, das erst nach einigem Reiben mit dem Glasstab kristallin erstarrte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petrolaether vom K.P. 28 - 40° wurden völlig farblose Kristalle vom F.P. 86° in einer Ausbeute von 0,54 g erhalten, die sich als α.ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure erwiesen.

3,034 mg Subst.: 2,565 mg $CO_2$, 0,895 mg $H_2O$.

0,1498 g, 0,1785 g Subst.: 0,2167 g, 0,2587 g AgBr.

$C_5H_8O_2Br_2$ (259,9). Ber.: C 23,08; H 3,10; Br 61,50.

Gef.: C 23,06; H 3,30; Br $\frac{61,56}{61,68}$.

Wasserdampfdestillation des "Alkannins A".

Zur Feststellung, ob die bei den vorigen Versuchen gefundene Angelikasäure bereits in dem Extrakt vorlag, oder aber erst durch die Behandlung mit Kalilauge aus dem Farbstoff abgespalten wurde, wurden 100 g "Alkannin A" einer 5-stündigen Wasserdampfdestillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit, die geringe Spuren von Lösungsmittel und etwas mechanisch mitgerissenen Farbstoff enthielt, wurde unmittelbar in 100 ccm einer 10%-igen Sodalösung eingeleitet und das Destillat nach beendeter Wasserdampfdestillation auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der hinterbliebene Rückstand wurde sodann in einer mit Kühlung versehenen Retorte mit 30 ccm 50%-iger Schwefelsäure versetzt und nach einigem Stehen destilliert. Die übergegangene Flüssigkeit, die fast ganz klar war und einen ganz schwachen, würzigen Geruch zeigte, wurde mit Kochsalz ausgesalzen und ausgeaethert.

Beim langsamen Verdunsten an einem kühlen Orte hinterließ der mit Natriumsulfat getrocknete und filtrierte Aetherauszug eine ganz geringe Menge - ungefähr 0,05 g - eines würzig riechenden, farblosen Öls von brennend saurem Geschmack. Ob dieses Öl dieselbe Verbindung wie das saure Öl ist, das neben der Angelikasäure bei den vorigen Versuchen erhalten wurde, konnte noch nicht ermittelt werden. Es wäre immerhin möglich, daß es aus dem bei der Wasserdampfdestillation mitgerissenen Farbstoff durch Zersetzung entstanden ist.

Die in dem Wasserdampfdestillationskolben von dem Alkannin abgegossene wässrige Flüssigkeit zeigte schwach saure Reaktion und war schwach gelb gefärbt. Sie wurde mit 2 g Natriumcarbonat versetzt, auf dem Wasserbad eingedampft und nach dem Ansäuern mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ausgeaethert. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete aetherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren 0,08 g eines braunen harzigen Extraktes von aromatischem Geruch, das in Laugen löslich war und auf Zusatz von Säure in braunen Flocken wieder ausfiel.

G.Carnelutti und R.Nasini[9] erwähnen ebenfalls eine braune Säure, die sie als Verunreinigung in dem von der Firma Trommsdorff bezogenen Alkannaextrakt fanden.

Unter den gleichen Bedingungen wurde auch eine Wasserdampfdestillation des Rohextraktes der Alkannawurzel vorgenommen, bei der ebenfalls keine Angelikasäure gefunden werden konnte.

Abspaltung der Angelikasäure aus dem mit Wasserdampf behandelten "Alkannin A" durch Schwefelsäure und durch Kalilauge.

a) 5 g des mit Wasserdampf behandelten "Alkannins A" wurden mit 30 ccm 50%-iger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der anfänglich ölige, leuchtend rote Farbstoff ging beim Einleiten des Wasserdampfs allmählich in eine braune sandige Masse über und gleichzeitig verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen Angelikasäure, die in 50 ccm 10%-iger Sodalösung aufgefangen wurde. Das Destillat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung ausgeaethert. Nach dem vorsichtigen Verdunsten des Aethers

wurde ein widerlich schweißartig riechendes Öl in sehr geringer Menge erhalten. Da diese zur Isolierung der mit Aetherdämpfen flüchtigen Angelikasäure nicht ausreichte, so wurde diese sofort in α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure übergeführt. Zu diesem Zweck wurden die wenigen Öltröpfchen in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom im Überschuß versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand aus Petrolaether vom K.P. 28 - 40° umkristallisiert. Es wurden 0,26 g α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure vom F.P. 86° erhalten.

Bei einem Versuch, aus 5 g "Alkannin A" in der eben beschriebenen Weise mit 50 ccm 25%-iger Phosphorsäure Angelikasäure abzuspalten, wurde das ölige "Alkannin A" unverändert zurückerhalten.

b) 3 g "Alkannin A", das mit Wasserdampf behandelt worden war, wurde mit 50 ccm 1%-iger Kalilauge bis zum beginnenden Sieden erhitzt, wobei sich unter starkem Schäumen die anfänglich blaue Lösung über Grün nach Braun verfärbte. Beim Abkühlen der Flüssigkeit trat der umgekehrte Farbwechsel auf. Die erkaltete Lösung wurde sodann mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fiel der Farbstoff in rotvioletten Flocken aus. Die Angelikasäure wurde mit Wasserdämpfen abgeblasen, das Destillat in der beschriebenen Weise in Sodalösung aufgefangen und aufgearbeitet. Aus dem Destillat konnten 0,15 g α,ß-Dibrom-α-Methyl-buttersäure vom F.P. 86° isoliert werden.

Gewinnung des Farbstoffs I durch Behandeln des "Alkannins A" mit 50%-igem Alkohol.

20 g "Alkannin A" wurden mit 200 ccm 50%-igem Alkohol aufgekocht und die heiße klare Lösung abgegossen. Beim langsamen Erkalten trübte sich die Lösung infolge Ausscheidung fein verteilter,kleiner roter Öltröpfchen. Eine Trennung der Öltröpfchen von dem Lösungsmittel erfolgte aber auch durch längeres Stehen im Eisschrank nicht. Daher wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die erhaltene rote Aether-Alkohollösung des Farbstoffs unter vermindertem Druck von den Lösungsmitteln befreit. Es hinterblieben 3,5 g eines dickflüssigen roten Öls, das in wenig Benzol gelöst und mit ungefähr 50ccm

Petrolaether vom K.P.28 - 40° versetzt wurde.Nach einiger Zeit hatte sich eine rote schmierige Masse abgesetzt, von der die überstehende Lösung abgegossen wurde. Letztere wurde im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand, Farbstoff I, 2,8 g, stellte ein dickflüssig rotes Öl dar von schwach würzigem Geruch, das auch nach monatelangem Stehen im Eisschrank nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Gewinnung des flüssigen Farbstoffs II durch Behandlung des "Alkannins A" mit Methanol und n/20 Kalilauge.

50 g "Alkannin A" wurden 3 mal mit je 100 ccm Methanol 3-4 Stunden lang geschüttelt. Die klaren alkoholischen Lösungen ließen sich leicht von dem an den Gefäßwandungen haftenden öligen Rückstand durch Abgießen abtrennen und wurden nach dem Filtrieren durch Destillation im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.Hierbei wurden 42 g eines roten dickflüssigen Öls erhalten,das bereits nach mehrtägigem Stehen einige Flocken absetzte.

10 g dieses Produktes wurden zur weiteren Reinigung in 100 ccm Petrolaether vom K.P. 28 - 40° gelöst und mit je 200 ccm n/20 Kalilauge so lange geschüttelt, bis die Petrolaetherlösung nur noch schwach braun gefärbt war. In der Regel genügten 6-7 Ausschüttlungen,um dem Petrolaether den Farbstoff zu entziehen. Jede Ausschüttlung wurde sofort zweimal mit je 50 ccm Petrolaether nachgewaschen, unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt filtriert+) und dann mit Salzsäure bis zum Farbumschlag versetzt. Der Farbstoff schied sich hierbei aber nicht, wie es früher immer beobachtet wurde, in rotvioletten Flocken ab, sondern stets in leuchtend roten,öligen Tropfen.

Die vereinigten wässrigen Suspensionen des Farbstoffs wurden sodann ausgeaethert, die aetherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat scharf getrocknet und der Aether zur Vermeidung von Siedeverzug und Überspritzen der konzentrierten Farbstofflösung im Wasserstoffstrom abdestilliert. Es hinterblieben 7 g eines roten, dickflüssigen Farbstoffs II,der einen ganz schwach

+) Ein schnelles Arbeiten war hierbei unbedingt erforderlich, da sich die alkalische Lösung bei längerem Stehen gelegentlich trübte und schließlich zersetzte.

würzigen Geruch zeigte und auch nach längerem Stehen keinerlei feste Ausscheidungen mehr abschied.

Die Petrolaetherrückstände hinterließen beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine widerlich riechende, rotbraume Schmiere, die wahrscheinlich geringe Mengen der farblosen Begleitsubstanz des Alkannins nebst der bereits von Carnelutti und Nasini[9]) gefundenen rotbraunen Säure enthielt.

Gewinnung des flüssigen Farbstoffs III mit Hilfe von Kupferacetat.

10 g "Alkannin A" wurden in 300 ccm Benzol gelöst und mit 100 ccm einer wässrigen, heiß gesättigten, ungefähr 20%igen Kupferacetatlösung und 1 ccm Eisessig eine Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, wobei sich in kurzer Zeit in violetten Flocken eine Kupferverbindung des Farbstoffs ausschied. Diese wurde noch heiß durch Absaugen von der braun gefärbten Benzollösung und der durch den Überschuß an Kupferacetat blaugrün gefärbten wässrigen Lösung getrennt und mit 200 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig solange auf dem Wasserbad am absteigenden Kühler erhitzt, bis kein Benzol mehr überging. Die Kupferverbindung, die sich zu großen violetten Brokken zusammengeballt hatte, wurde abgesaugt, mehrere Male mit heißem Wasser nachgewaschen und bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Die trocknen spröden Krusten wurden vorsichtig, um das Stäuben zu vermeiden, gepulvert, mit 100 ccm Benzol aufgekocht und dann im Soxlethapparat solange mit Benzol extrahiert, bis die anfänglich braun gefärbte Benzollösung vollkommen farblos ablief, wozu ungefähr 15-20 Stunden erforderlich waren.

Nach dem Trocknen bei 100° wurden die erhaltenen 9 g der Kupferverbindung mit 50 ccm Aether angeschüttelt und durch konzentrierte Salzsäure zerlegt. Sofort nach Zugabe von 50 ccm Säure färbte sich der Aether intensiv rot und nach spätestens 6 Stunden war bei häufigem Umschütteln die Zerlegung der Kupferverbindung beendet. Die rote aetherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit abgetrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat 24 Stunden lang getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Aethers 7,2 g des reinen Farbstoffs III.

Bei der Gewinnung des Farbstoffs nach dieser Me-

thode aus einem Rohalkannin, das durch Extraktion der Droge mit Benzol gewonnen war, wurde bei der Spaltung der Kupferverbindung eine aetherische Lösung erhalten, aus der durch Zusatz von Petrolaether ein weiterer Farbstoff in fester Form ausgefällt werden konnte [18) 19)]. Der flüssige Farbstoff blieb in Lösung und konnte nach dem Verjagen des Lösungsmittels ebenfalls rein gewonnen werden.

Der aus der Kupferverbindung gewonnene Farbstoff stellte ein bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges rotes Öl dar, das auch bei längerem Stehen während des Winters 1930/31 nicht erstarrte. Der Farbstoff III besitzt nur noch einen schwach aromatischen Geruch und scheidet nach längerem Stehen keine festen Bestandteile mehr ab. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich, bei gelindem Erwärmen auch in Alkohol und niedrigsiedendem Petrolaether.

Nach H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler[26)] soll in dem durch Behandeln von Alkanna-wurzel-Extrakt mit Alkali erhaltenen Farbstoff 1-2% Stickstoff nach den Methoden von Dumas, von Kjeldahl und von Varrentrapp und Will nachweisbar sein, da dem so gewonnenen Farbstoff eine stickstoffhaltige Verunreinigung hartnäckig anhaftet.

In dem aus der Kupferverbindung erhaltenen Farbstoff konnte weder nach der Methode von Lasseigne noch nach der von Kjeldahl Stickstoff sicher nachgewiesen werden.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0,5579 g Substanz brauchen zur Bindung des entstandenen Ammoniaks 1,81 ccm n/70 Salzsäure, was einem Gehalt von 0,065% Stickstoff entspricht.

## Analysen des Farbstoffs III.

Zur Gewinnung eines möglichst reinen Farbstoffs für die Analyse wurde der Farbstoff III nochmals über die Kupferverbindung gereinigt, wobei auf eine sorgfältige und gute Extraktion der Kupferverbindung mit Benzol geachtet wurde. Der so erhaltene Farbstoff wurde mehrere Tage unter vermindertem Druck über Paraffin und Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

a) Stickstoffbestimmung:

Nach Lasseigne: negativ;
nach Kjeldahl: 0,9248 g Substanz benötigen zur Bindung des entstandenen Ammoniaks 0,11 ccm n/70 Salzsäure, was einem Gehalt von 0,002 % Stickstoff entspricht.

b) Kohlenstoff-, Wasserstoffbestimmung:

Die Analysen wurden ausgeführt von Proben aus sechs verschiedenen Arbeitsgängen. Der Farbstoff der Proben 5 und 6 wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

| No | Subst. | $CO_2$ | $H_2O$ | C % | H % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,514 mg | 11,190 mg | 2,455 mg | 67,61 | 6,09 |
| | 3,906 mg | 9,675 mg | 2,150 mg | 67,55 | 6,16 |
| 2 | 0,2468 g | 0,6116 g | 0,1365 g | 67,58 | 6,19 |
| | 0,2256 g | 0,5589 g | 0,1252 g | 67,57 | 6,21 |
| 3 | 0,1837 g | 0,4572 g | 0,1019 g | 67,88 | 6,21 |
| | 0,1743 g | 0,4342 g | 0,0960 g | 67,94 | 6,16 |
| 4 | 0,2162 g | 0,5362 g | 0,1152 g | 67,64 | 5,96 |
| | 0,2251 g | 0,5597 g | 0,1237 g | 67,81 | 6,15 |
| 5 | 0,1845 g | 0,4558 g | 0,0989 g | 67,38 | 6,00 |
| | 0,1884 g | 0,4652 g | 0,1019 g | 67,34 | 6,05 |
| 6 | 0,2570 g | 0,6354 g | 0,1418 g | 67,43 | 6,17 |
| | 0,2011 g | 0,4961 g | 0,1076 g | 67,28 | 5,99 |

$C_{21}H_{22}O_6$ (370,18). Ber.: C 68,07; H 5,99.
$C_{20}H_{22}O_6$ (358,18). Ber.: C 67,01; H 6,19.
Mittel aus 1-4. Gef.: C 67,70; H 6,14.
Mittel aus 5&6. Gef.: C 67,36; H 6,05.

c) Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

Bei der Bestimmung fanden Proben des zweimal

über die Kupferverbindung gereinigten Farbstoffs III verschiedener Arbeitsgänge Anwendung. Der Farbstoff war über Paraffin und Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

1) in Benzol.

0,3544 g, 0,5382 g Subst. in 17,1 g Benzol:

$\Delta$: = 0,309°, 0,467°.

Gef.: Mol.=Gew. 342, 344.

0,3426 g, 0,6955 g Subst. in 18,5 g Benzol:

$\Delta$: = 0,271°, 0,559°.

Gef.: Mol.=Gew. 349, 343.

2) in Menthol.

0,0225 g Subst. in 0,1023 g Menthol: $\Delta$: = 6,9°.

Gef.: Mol.=Gew. 395.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber.: Mol.=Gew. 358,18.
Gef.: Mol.=Gew. 1) 342, 344, 349, 343; 2) 395.

d) Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff[48]:

Der zweimal über die Kupferverbindung gereinigte Farbstoff war bei Raumtemperatur mehrere Tage über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet worden.

0,1283 g Subst. : 15,1 ccm Methan (6°, 745 mm).

Reduz.Vol.:[49] 14,48 ccm (0°, 760 mm).

0,1555 g Subst. : 20,7 ccm Methan (16°, 749 mm).

Reduz.Vol.:[49] 19,27 ccm (0°, 760 mm).

$C_{20}H_{20}O_4(OH)_2$ (358,18). Ber.: 2 OH 9,5 %
Gef.: 2 OH 8,62; 9,47 %.

e) Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0,2781 g Farbstoff III wurden zur Prüfung auf

48) Th.Zerewitinoff, B.40, 2023 (1907).
49) F.W.Küster, A.Thiel, Log.Rechentafeln für Chemiker, 44 ff. Berlin-Leipzig 1925.

Methoxylgruppen 2 Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom Spez. Gew. 1,96 in der üblichen Weise erhitzt. Eine Abscheidung von Jodsilber fand in der Vorlage nicht statt.

Der Rückstand bildete eine braune, zusammengeschmolzene Masse, die in Aceton mit grüner Farbe löslich war und durch Zusatz von Alkohol in grünen Flocken abgeschieden werden konnte.

Darstellung der Kupferverbindung aus dem flüssigen Farbstoff III.

5 g Farbstoff III wurden in 200 ccm Benzol gelöst und mit 100 ccm wässriger, heiß gesättigter Kupferacetatlösung und 1 ccm Eisessig eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht, wobei sich die Kupferverbindung in violetten Flocken abschied. Die benzolische und wässrige Lösung wurde noch heiß abfiltriert und der Rückstand mit 200 ccm Wasser, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, solange am absteigenden Kühler erhitzt, bis kein Benzol mehr überging. Nach dem Abtrennen des Wassers wurden die zurückgebliebenen violetten Krusten bei 100° im Trockenschrank getrocknet, vorsichtig ganz fein im Mörser zerrieben und nach dem Anfeuchten mit Alkohol so lange mit Wasser ausgekocht, bis in dem Waschwasser Cu-jonen nicht mehr nachweisbar waren. Dann wurde die Kupferverbindung abermals bei 100° getrocknet, mit 100 ccm Benzol ausgekocht und im Soxlethapparat mit Benzol extrahiert. Nach 5-6 Stunden war das ablaufende Benzol farblos. Der Inhalt der Soxlethhülse wog nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100° 5,2 g.

Filter und Soxlethhülse bestanden bei diesem Versuch aus gehärtetem Papier, da bei Verwendung von einfachem Filtrierpapier eine von Filterfasern freie Kupferverbindung nicht erhalten werden konnte.

Die Kupferverbindung ist ein violettes Pulver, das sich in Pyridin mit blauer Farbe löste. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich leicht in der Kälte mit violetter Farbe, zersetzte sich aber sofort bei schwachem Erwärmen oder bei Zugabe von Wasser.

a) Kupferbestimmung:

1) Durch Glühen: Die Substanz wurde vorsichtig im Porzellantiegel erwärmt. Hierbei verflüchtigte

sich zuerst eine widerlich riechende Säure und dann trat unter Ausstoßen von rotbraunen Dämpfen Verkohlung ein.

0,3909 g, 0,2877 g Subst.: 0,0724 g, 0,0530 g CuO.

2) Durch Spalten der Kupferverbindung:
Die mit 25 ccm Aether angeschüttelte Substanz wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und die Mischung unter häufigem vorsichtigen Umschütteln 12 Stunden bei Seite gestellt. Die wässrige Lösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die Aetherschicht3 mal mit 50 ccm Wasser nachgewaschen. In den vereinigten, filtrierten, wässrigen Lösungen wurde dann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff in üblicher Weise gefällt und nach der Methode von Hahn[50] als Sulfür bestimmt.

1,8384 g, 1,9236 g Subst.: 0,3444 g, 0,3600 g $Cu_2S$.

$C_{20}H_{20}O_6Cu$ (419,73). Ber.: Cu 15,14.
Gef.: Cu 1) 14,8; 14,72;
2) 14,96; 14,94.

b) Kohlenstoff-, Wasserstoffbestimmung:

0,1667 g, 0,2358 g Subst.+): 0,3467 g, 0,4900 g $CO_2$
0,0697 g, 0,1002 g $H_2O$; 0,0317 g, 0,0454 g CuO (Glührückstand).
Gef.: C 56,72; H 4,68; Cu 15,19.
C 56,68; H 4,76; Cu 15,38.

0,1781 g, 0,1976 g Subst.+): 0,3736 g, 0,4103 g $CO_2$;
0,0734 g, 0,0851 g $H_2O$; 0,0336 g, 0,0375 g CuO (Glührückstand).
Gef.: C 57,21; H 4,61; Cu 15,07.
C 56,63; H 4,82; Cu 15,16.

$C_{20}H_{20}O_6Cu$ (419,73). Ber.: C 57,18; H 4,8; Cu 15,14.
Mittelwert Gef.: C 56,81; H 4,72; Cu 15,2.

50) Hahn, B. 63, 1616 (1930).
+) Die Analysen wurden von Substanzen verschiedener Arbeitsgänge ausgeführt.

c) Kohlenstoffbestimmung auf feuchtem Wege:

Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure[51]:

0,1789 g Subst.: 0,3661 g $CO_2$.

Oxydation mit Natriumpersulfat und Schwefelsäure[39) 52]:

0,1586 g Subst.: 0,3371 g $CO_2$.

$C_{20}H_{20}O_6Cu$ (419,73). Ber.: C 57,18.
Gef.: C 55,81 57,97.

Der bei der Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure zu niedrige Kohlenstoffwert ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Angelikasäure, die sich bei der Behandlung der Kupferverbindung mit Säuren abspaltet, infolge ihrer Flüchtigkeit nicht vollständig abgebaut wurde. Mit den Beobachtungen von Débourdeaux[39] steht aber der etwas zu hoch gefundene Wert bei der Oxydation mit Natriumpersulfat und Schwefelsäure in Einklang.

Quantitative Bestimmung der bei der Darstellung der Kupferverbindung des Farbstoffs III abgeschiedenen Essigsäure.

0,3766 g Farbstoff III wurden mit 1 g bei 105° im Vakuum getrockneten und fein gepulvertem Kupferacetat und 30 ccm absolutem Xylol in einer Schlenk-röhre unter häufigem Schütteln 8 Stunden auf 100° im Wasserbad erhitzt[40]. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre geöffnet, - ein Überdruck wurde nicht beobachtet - die Xylollösung abfiltriert und das zurückgebliebene Gemisch der Kupferverbindung und des Kupferacetats mit 100 ccm Xylol gut nachgewaschen. Die vereinigten Xylollösungen wurden mit 50 ccm und danach mit 20 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge ausgeschüttelt, zweimal mit je 50 ccm Wasser nachgewaschen und in den wässrigen Auszügen die durch Essigsäure nicht gebundene Kalilauge mit $^n/_{10}$ Salzsäure zurücktitriert.

17,84 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge wurden von der ausgeschiedenen Menge Essigsäure gebunden, statt berechnet 21,03 ccm für 2 Mol Essigsäure.

51) F.W.Küster und A.Stallberg, A. 278, 207 (1897).
52) A.Franz und H.Lutze, B. 57, 768 (1924).

Quantitative Bestimmung der Angelikasäure im flüssigen Farbstoff II und III.

a) 2,5993 g Farbstoff II wurde mit 100 ccm n/1 Kalilauge eine Stunde lang im Babo-trichter in gelindem Sieden erhalten, wobei der schon öfter erwähnte Farbumschlag von Blau über Grün nach Braun beobachtet wurde. Nach dem Erkalten wurden 50 ccm 25%-ige Phosphorsäure und 100 ccm Wasser in den Kolben gegeben und dieser mit einem absteigenden Kühler, dessen unteres Ende mit einer Volhard'schen Vorlage verschlossen war, verbunden. Die Volhard'sche Vorlage war mit 25 ccm n/1 Kalilauge beschickt. 200 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden in die Vorlage abdestilliert, der Vorlage-Inhalt auf 500 ccm aufgefüllt und die von der flüchtigen Säure nicht gebundene Kalilauge mit n/1 Salzsäure zurücktitriert.

In 250 ccm des Destillats wurden 3,32 ccm n/1 Kalilauge gebunden, was einem Gehalt von 0,3322 g Angelikasäure in 1,2997 g Farbstoff II entspricht. Aus dem Farbstoff II war mithin 25,56 % Säure - als Angelikasäure berechnet - abgespalten worden.

b) Die Bestimmung der Angelikasäure im Farbstoff III wurde ausgeführt in dem Apparat zur Acetylbestimmung nach Wenzel[41].

Der Farbstoff wurde mit 50 ccm 2n-Kalilauge 3 Stunden lang im Babo-Trichter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm 25%-iger Phosphorsäure angesäuert und in einer Wasserstoffatmosphäre im Vakuum die Angelikasäure mit den Wasserdämpfen in eine mit 100 ccm n/10 Kalilauge beschickte Vorlage destilliert, bis keine Flüssigkeit mehr überging. Dann wurde durch den Tropftrichter zweimal 50 ccm ausgekochtes Wasser unter Vermeidung von Luftzutritt zugegeben und dieses ebenfalls im Vakuum abdestilliert. Die unverbrauchte Kalilauge wurde mit n/10 Salzsäure zurücktitriert.

Es wurden zur Bindung der flüchtigen Säure aus 2,3862 g, 2,3943 g Farbstoff III 66,3 ccm, 65,7 ccm n/10 Kalilauge gebraucht.

$C_{20}H_{22}O_6$ (358,18). Ber.: $C_5H_8O_2$ 27,93%

Gef.: $C_5H_8O_2$ 27,8 27,46%

Bestimmung der Bromzahl des Farbstoffs I.

Nach der Methode von Mc Ilhiney[42] wurde in einer Flasche, deren Stopfen ein mit einem Glashahn versehenes Zulaufrohr besaß, der Farbstoff unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, auf 0° abgekühlt und nach Zugabe von 20 ccm einer etwa n/3 Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Durch Einstellen in eine Kältemischung wurde durch das Zulaufrohr etwa 20 ccm Wasser eingesaugt, gut umgeschüttelt und nach Zugabe von 30 ccm einer 10%-igen Jodkaliumlösung das unverbrauchte Brom mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Der gleichzeitig entstandene Bromwasserstoff wurde nach weiterer Zugabe von 5 ccm einer 2%-igen Kaliumjodatlösung durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10 Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Neben jedem Versuch wurde ein Blindversuch angestellt, in dem der Gehalt der n/3 Bromlösung bestimmt wurde.

1.Versuchsdauer: 24 Stunden.

Blindversuch:
20 ccm $Br_2$=lösung - 69,68 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung,
+ 5 ccm $KJO_3$=lösung - 3,44 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung.

Hauptversuch:

0,4738 g Subst. + 20 ccm $Br_2$=lösung -
7,29 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung,
+ 5 ccm $KJO_3$=lösung - 8,47 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung.

Bromverbrauch im ganzen:

$$62,39 \cdot 7,9916 \text{ mg} = 0,4986 \text{ g } Br_2;$$

davon in HBr übergegangen:

$$5,03 \cdot 7,9916 \text{ mg} = 0,0402 \text{ g } Br_2.$$

0,4738 g Subst. nahmen demnach

$$0,4986 - 2 \cdot 0,0402 = 0,4182 \text{ g } Br_2 \text{ auf.}$$

Die berechnete Menge Brom bei Aufnahme von 4 Ato-

men Brom durch 1 Mol Farbstoff $C_{20}H_{22}O_6$ beträgt 0,4229 g.

Auf 0,4738 g Substanz wurden 5,03 · 8,093 mg = 0,0407 g HBr entwickelt, entsprechend 0,4 Mol HBr auf 1 Mol $C_{20}H_{22}O_6$.

2. Versuchsdauer 40 Stunden.

Blindversuch:

20 ccm $Br_2$=lösung - 69,74 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung,

+ 5 ccm KJO=lösung - 3,55 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung.

Hauptversuch:

0,3766 g Subst. + 20 ccm $Br_2$=lösung -

19,83 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung,

+ 5 ccm $KJO_3$=lösung - 7,79 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$=lösung.

Bromverbrauch im ganzen:

49,91 · 7,9916 mg = 0,3989 g $Br_2$;

davon in HBr übergegangen:

4,24 · 7,9916 mg = 0,0339 g $Br_2$.

0,3766 g Subst. nahmen demnach

0,3989 - 2 · 0,0339 = 0,3311 g $Br_2$ auf.

Die berechnete Menge Brom bei Aufnahme von 4 Atomen Brom durch 1 Mol Farbstoff $C_{20}H_{22}O_6$ beträgt 0,3361 g.

Auf 0,3766 g Substanz wurden 4,24 · 8,093 mg = 0,0343 g HBr entwickelt, entsprechend 0,4 Mol HBr auf 1 Mol $C_{20}H_{22}O_6$.

## Bromierung des flüssigen Farbstoffs I.

Die Lösung von 5,5 g flüssigen Farbstoffs I in 50 ccm gereinigtem Schwefelkohlenstoff wurde mit einer Lösung von 10 g Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach kurzer Zeit setzten lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung und starke Erwärmung ein, so daß das Reaktionsgemisch

kräftig gekühlt werden mußte. Die Farbe der Reaktionsflüssigkeit ging in ein grünlich schillerndes Rot über. Nach 24-stündigem Stehen im zerstreuten Tageslicht wurden abermals 10 g Brom zugegeben und das Gemisch weitere 3 Tage unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach dem Verjagen des unverbrauchten Broms und des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade wurde eine tiefdunkelrote Schmiere erhalten, die nach dem Durchkneten mit Methanol zu einer spröden Masse erstarrte. Beim Trocknen im Vakuumexsikkator blähte sich die Substanz unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen stark auf und erstarrte zu leicht pulverisierbaren, spröden Krusten von tiefdunkelroter Farbe. Ausbeute 12,66 g. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes betrug 55-59°.

Das so erhaltene Bromderivat des Farbstoffs löste sich außerordentlich leicht in Aceton und Aether, leicht in Essigester, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dioxan, Butylacetat, Eisessig und schwer in Methanol, Aethanol und Petrolaether. Bei dem Versuch, die Bromverbindung aus Alkohol umzukristallisieren, fiel sie stets aus der heißen Lösung beim Abkühlen als rote Schmiere aus. Zur Reinigung wurde die Bromverbindung in heißem Eisessig gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtriert und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei sich hellrote Flocken abschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsikkator wurde die Bromverbindung mehrere Male mit siedendem Petrolaether vom K.P. 28-40° ausgezogen und der Rückstand noch zweimal aus Eisessig in der oben beschriebenen Weise umgefällt. F.P. 79-81°, nach vorherigem Sintern bei 62°.

3,644 mg, 3,802 mg Subst.: 4,825 mg, 5,020 mg $CO_2$;
1,075 mg, 1,085 mg $H_2O$.
0,1221 g, 0,1443 g Subst.: 0,1379 g, 0,1638 g AgBr.

$C_{20}H_{22}O_6Br_4$ (677,86). Ber.: C 35,41; H 3,27; Br 47,16
$C_{15}H_{13}O_4Br_3$ (496,86). Ber.: C 36,23; H 2,64; Br 48,27
Gef.: C 36,11 36,01; H 3,30 3,19; Br 48,06 48,31.

Hydrierung des flüssigen Farbstoffs III.

Eine Anschüttelung von 1 g Zinkoxyd-Palladium-

chlorür=Katalysator (0,2 %)[53] wurde in einem Gemisch von 5 ccm Methanol und 5 ccm Wasser mit Wasserstoff reduziert und unter Vermeidung von Luftzutritt mit einer Lösung von 3,843 g Farbstoff III in 100 ccm Alkohol versetzt. Beim Schütteln mit Wasserstoff nahm das Gemisch äußerst begierig Wasserstoff auf. Nach 5 Minuten waren bereits 150 ccm aufgenommen, nach 2 Stunden weitere 90 ccm und nach 6 Stunden noch 10 ccm, dann wurde der Versuch abgebrochen. Der Farbstoff nahm also innerhalb von 6 Stunden 250 ccm Wasserstoff von 12° und 743 mm Druck oder 234,1 ccm[49] Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck auf.

Die berechnete Menge bei Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff beträgt 240,3 ccm.

Die Lösung des roten Farbstoffs verfärbte sich bei zunehmender Wasserstoffaufnahme über Braun nach Grün und bildete zum Schluß eine schöne tiefgrüne Lösung, die bei längerem Stehen in der Schüttelente unter Wasserstoffatmosphäre beständig war. Aber bereits beim Ausgießen schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Essigester aufgenommen und zur Abtrennung des Katalysators filtriert; die anfänglich klare blaugrüne Essigesterlösung trübte sich nach einigem Stehen und setzte einen violettschwarzen Niederschlag ab. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 3,1 g einer schwarzen, spröden, erstarrten Schmelze, die sich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan mit violettroter Farbe löste, unlöslich war in Alkohol, Aether und niedrigsiedendem Petroläether.

## Reduktion des flüssigen Farbstoffs III mit Titan-3-chlorid-lösung [54].

Die zu diesem Versuch verwandte Titanlösung wurde aus der käuflichen 15%-igen Titan-3-chlorid-lösung dargestellt. 66 ccm der 15%-igen Lösung wurden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure aufgekocht, nach dem Abkühlen mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und in einer unter Wasserstoffdruck stehenden Flasche, die mit einer Füllbürette in Verbindung stand[55], aufbewahrt.

53) D.Krücke, Diss.Marburg, 1932.
54) E.Knecht und E.Hibbert, B. 36, 1549 (1903).
55) H.Meyer, Lehrb.d.org.-chem.Methodik I 1036, Berlin 1922.

Zur Titerstellung dieser Lösung wurde eine Eisenalaun-lösung benutzt, die 17,27 g Eisenalaun und 100 ccm verdünnter Schwefelsäure im Liter gelöst enthielt; (50 ccm = 0,1 g Fe). Als Indikator diente eine 10 %-ige Kaliumrhodanid-lösung.

50 ccm Salzsäure und 50 ccm Titan-3-chlorid-lösung wurden im Kohlendioxydstrom im Babo-trichter zum Sieden erhitzt, mit der alkoholischen Farbstofflösung und 10 ccm 10 %-iger Weinsäure-lösung als Reaktionsbeschleuniger[56] versetzt und das Gemisch 5 Minuten im Kohlendioxydstrom gekocht. Sofort trat Reduktion des Farbstoffs ein, der sich in grünen Flocken ausschied. Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom wurde mit Eisenalaun-lösung der Überschuß an Titan-3-chlorid zurücktitriert. (Rhodankalium als Indikator.)

Unter den gleichen Bedingungen wurde jeweils ein blinder Versuch mit der entsprechenden Menge Alkohol ausgeführt.

Versuch 1.

Substanzlösung: 0,1110 g Farbstoff III in 200 ccm Alkohol.

1 ccm $TiCl_3$-lösung entsprach 0,003165 g Fe.

Blinder Versuch:

50 ccm $TiCl_3$-lösung + 50 ccm Alkohol:
74,2 ccm Eisenalaunlösung = 46,9 ccm $TiCl_3$-lösung.

Verbraucht: 3,1 ccm $TiCl_3$-lösung.

Hauptversuch:

50 ccm $TiCl_3$-lösung + 50 ccm Substanzlösung:

69,3 ccm Eisenalaun-lösung = 43,8 ccm $TiCl_3$-lösung.

Verbraucht: 6,2 ccm $TiCl_3$-lösung.

50 ccm Substanzlösung = 0,0275 g Farbstoff verbrauchen (6,2 - 3,1)= 3,1 ccm $TiCl_3$-lösung, entsprechend 0,00981 g Fe = 0,000177 g $H_2$ .

Die berechnete Menge Wasserstoff bei einem Verbrauch von 2 Atomen beträgt 0,000155 g.

56) I.Piccard, B. 42,4341 (1909).

Versuch 2.

Substanzlösung: 0,6699 g Farbstoff III in 100 ccm Alkohol.

1 ccm $TiCl_3$=lösung entsprach 0,002967 g Fe.

Blinder Versuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Alkohol:
71,30 ccm Eisenalaunlösung = 48,06 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 1,94 ccm $TiCl_3$=lösung.

Hauptversuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Substanzlösung:

49,4 ccm Eisenalaunlösung = 33,3 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 16,7 ccm $TiCl_3$=lösung.

20 ccm Substanzlösung = 0,1340 g Farbstoff verbrauchen (16,7 - 1,94) = 14,76 ccm $TiCl_3$=lösung, entsprechend 0,0438 g Fe = 0,007905 g $H_2$.

Die berechnete Menge Wasserstoff bei einem Verbrauch von 2 Atomen beträgt 0,007542 g.

Einwirkung von Titan-3-chlorid-lösung auf Angelikasäure.

Substanzlösung: 0,1392 g Angelikasäure in 50 ccm Alkohol.

1 ccm $TiCl_3$=lösung entsprach 0,002699 g Fe.

Blinder Versuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Alkohol:

65,4 ccm Eisenalaunlösung = 48,46 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 1,54 ccm $TiCl_3$=lösung.

Hauptversuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Substanzlösung:

65,4 ccm Eisenalaunlösung = 48,46 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 1,54 ccm $TiCl_3$=lösung.

Angelikasäure wurde also durch Titan-3-chloridlösung nicht reduziert.

Methylierung des flüssigen Farbstoffs III mit Diazomethan.

a) Eine Lösung von 1,3 g Farbstoff III in 20 ccm Aether wurde allmählich mit einer aetherischen Lösung von 2 g Diazomethan - dargestellt aus 10 g Methylnitrosourethan nach v.Pechmann [57] - versetzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung färbte sich die rote Lösung rotbraun und grünliche Fluoreszenz trat auf. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der Aether abdestilliert und der würzig riechende, rotbraune, schmierige Rückstand in siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen schied sich ein rotbrauner Niederschlag (0,2 g) ab, der bei zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol in sehr geringer Menge eine bei 116° schmelzende Verbindung lieferte, die einen Methoxylgehalt von 3% aufwies. Aus den Mutterlaugen konnten nur noch Schmieren erhalten werden, die nicht mehr erstarrten.

b) Eine Lösung von 1 g Farbstoff III in 50 ccm Alkohol wurde allmählich mit einer aetherischen Lösung von ungefähr 1,8 g Diazomethan - dargestellt aus 9 ccm Methylnitrosourethan nach v.Pechmann [57] - versetzt, wobei ebenfalls unter sofortiger Verfärbung und Stickstoffentwicklung Reaktion eintrat. Nach 12 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit eingedampft; es schied sich eine braune Schmiere ab, die allen Kristallisationsversuchen widerstand.

c) In eine Lösung von 3 g Farbstoff III in 15 ccm absolutem Chloroform [58] wurden 4 g Diazomethan - aus 20 ccm Methylnitrosourethan und 40 ccm Natriumglykolat-lösung [43] - mittels eines schwachen Stickstoffstromes eingeleitet. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging die rote Farbe der Lösung in ein dunkeles Braun über. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des harzigen Rückstandes im Vakuumexsikkator wurden 2,8 g einer bei 92-96° schmelzenden, braunen, spröden Masse erhalten. Das Umkristallisieren aus siedendem Alkohol war mit großem Substanzverlust verbunden, da sich das jeweils umkristallisierte Derivat nur zum Teil wieder in siedendem Alkohol löste und eine dunkelbraune Schmelze ungelöst zurückließ. Nach viermaligem Umkristallisieren

57) H.Meyer, Lehrbuch d.org.-chem.Methodik I 755, Berlin 1922.
58) H.Meyer, Lehrbuch d.org.-chem.Methodik I 26, Berlin 1922.

konnte ein bei 198° unscharf schmelzendes Produkt erhalten werden, das sich bei 204-206° unter Aufblähen zersetzte.

Unter dem Mikroskop stellte das Pulver einheitliche, hellrotbraune erstarrte Tropfen dar. Es löste sich außerordentlich leicht in Aceton, Aether, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan, weniger in Alkohol und kaum in Petrolaether.

2,968 mg Subst.: 7,410 mg $CO_2$; 1,590 mg $H_2O$.

4,125 mg, 4,932 mg Subst.: 1,625 mg, 1,795 mg AgJ.

$C_{21}H_{24}O_6$ (372,19). Ber.: C 67,71; H 6,50; $OCH_3$ 8,33.
Gef.: C 68,09; H 6,00; $OCH_3$ 5,20 4,81.

Acetylierung des flüssigen Farbstoffs II.

a) Zur Acetylierung nach A.Einhorn und F.Hollandt[44] wurden 0,63 g Farbstoff II unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in 5 ccm Pyridin gelöst und unter guter Kühlung mit ungefähr 1 g Acetylchlorid versetzt. Es schied sich eine reichliche Menge Pyridinchlorhydrat ab und bereits nach einigen Minuten ging die rote Farbe der Lösung in Braun über. Das Gemisch wurde 6 Stunden sich selbst überlassen und dann langsam in 25 ccm verdünnte Schwefelsäure unter guter Kühlung eingetragen. Das ölig ausfallende Acetylierungsprodukt, das nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank flüssig blieb, wurde mit Wasser gewaschen, in wenig heißem Eisessig gelöst und die filtrierte Lösung zur freiwilligen Verdunstung beiseite gestellt. Nach ungefähr drei Wochen war der Eisessig verdunstet und 0,7 g einer spröden dunkelbraunen Masse konnten isoliert werden, die nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol ein dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver lieferte, welches beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen verkohlte. Die Elementaranalyse lieferte bisher keine verwertbaren Ergebnisse.

b) 1,3 g Farbstoff II wurden mit 15 ccm Eisessig, 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1,5 g entwässertem Natriumacetat eine Stunde am Rückfluß erhitzt und die Lösung noch heiß in 200 ccm Eiswasser eingetragen. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich ein Acetylderivat in gelbbraunen Flocken abgeschieden, das abgesaugt, mit viel

Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 1,3 g. Zur Reinigung von den hartnäckig anhaftenden Aschebestandteilen wurde die Verbindung zweimal in wenig Eisessig gelöst und durch Zugabe von Wasser in hellbraunen Flocken ausgefällt. Nach weiterem dreimaligen Umlösen aus Alkohol konnte ein bei 146° schmelzendes gelbbraunes Pulver+) erhalten werden, das unter dem Mikroskop kleine erstarrte Öltröpfchen bildete.

3,105 mg Subst.: 7,450 mg $CO_2$; 1,555 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{26}O_8$ (442,21). | Ber.: | C 65,13; | H 5,93. |
| $C_{19}H_{18}O_6$ (342,14). | Ber.: | C 66,64; | H 5,30. |
| | Gef.: | C 65,44; | H 5,60. |

Benzoylierung des flüssigen Farbstoffs III.

a) Eine Lösung von 1,3 g Farbstoff III in 25 ccm Aether wurde mit 10 ccm Pyridin und ungefähr 10 g Benzoylchlorid versetzt und das Gemisch 2 Tage sich selbst überlassen, wobei die anfänglich leuchtend rote Farbe allmählich in Hellbraun überging. Unter guter Kühlung wurden 100 ccm Wasser zugegeben und nach kräftigem Umschütteln die braune aetherische Lösung abgetrennt, die nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde. Das hinterbliebene dunkelbraune, zähflüssige Öl wurde zur weiteren Reinigung[59]) in 30 ccm Alkohol gelöst, mit verdünnter Sodalösung im Überschuß versetzt und zur Vertreibung von Alkohol und von Aethylbenzoat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Abkühlen konnten 2,2 g eines braunen spröden, bei 96–98° schmelzenden Rohbenzoylprodukts erhalten werden, das nach viermaligem Umlösen aus Alkohol ein schwarzbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 194° bildete.

2,442 mg Subst.: 6,495 mg $CO_2$; 1,145 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{34}H_{30}O_8$ (566,24). | Ber.: | C 72,06; | H 5,34. |
| | Gef.: | C 72,54; | H 5,25. |

+) H. Dieterle, A. Salomon und E. Nosseck geben für das Diacetyl-alkannin der Formel $C_{19}H_{18}O_6$ den F.P. 147° an.

59) Zd. H. Skraup, M. 10, 395 (1889).

b) Ungefähr 1 g Farbstoff III wurde in 20 ccm Aether gelöst, mit 5 g Pyridin und 5 g o-Brombenzoylchlorid versetzt und sich selbst überlassen. Bereits nach einigen Stunden trat unter Übergang der Farbe von Rot nach Gelbbraun Reaktion ein. Nach 48 Stunden wurde das Gemisch mit 100 ccm Wasser versetzt, kräftig umgeschüttelt und die abgetrennte hellbraune aetherische Lösung erst mit verdünnter Sodalösung und danach mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert, der rotbraune harzige Rückstand in Alkohol gelöst und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die hinterbliebene rotbraune, spröde Masse wurde zur weiteren Reinigung mehrere Male in wenig Essigester gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Nach viermaligem Umfällen wurde in geringer Menge ein rotbraunes Pulver vom F.P. 167-168° erhalten. Die Halogenbestimmung zeigte, daß das zum Schluß erhaltene Derivat noch nicht in reinem Zustande vorlag.

2,538 mg Subst.: 1,475 mg AgBr.

$C_{34}H_{28}O_8Br_2$ (724,06). Ber.: Br 22,08.

Gef.: Br 24,73.

Oxydation des Farbstoffs III mit Kaliumpermanganat.

Ungefähr 3 g Farbstoff III wurden in 100 ccm kalter 2n-Kalilauge gelöst und mit 100 ccm 5%-iger Permanganatlösung in kleinen Portionen versetzt, wobei sofort unter Braunsteinabscheidung zunächst Aufhellung der Farbe und schließlich Entfärbung eintrat. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad bis auf ungefähr 50-60° wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser einige Male mit Wasser ausgewaschen und die gelb gefärbten Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure heiß mit Calciumchloridlösung im Überschuß versetzt. Hierbei schied sich allmählich ein feines kristallines Calciumsalz ab, das nicht in Essigsäure, wohl aber in Mineralsäuren löslich war. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherischen Lösungen hinterließen nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Filtrieren beim langsamen Verdunsten farblose, bei 101° schmelzende Kristalle, die sich als Oxalsäure erwiesen.

Eine verdünnte Permanganatlösung wurde durch eine schwefelsaure Lösung der gefundenen Oxalsäure in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort entfärbt. Der Mischschmelzpunkt mit einer im Institut vorhandenen Oxalsäure vom F.P.105° betrug 104,5°.

Bernsteinsäure konnte einwandfrei nicht nachgewiesen werden[9) 26)].

Bei einem Versuch, 1,5 g Farbstoff III in einer Lösung von gereinigtem Aceton[60)] in Gegenwart von Magnesiumsulfat[61)] zu oxydieren, konnten keine Oxydationsprodukte gefasst werden.

Reduktion des flüssigen Farbstoffs II mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

1,4 g Farbstoff II wurden mit 1,5 g gereinigtem roten Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) im Bombenrohr 10 Stunden auf 240-250° [62)] erhitzt. Der Inhalt des Rohres stellte neben einer hellbraunen, sirupösen Masse in der Hauptsache ein mit gelben Kristallflitterchen durchsetztes dunkelbraunes Harz dar. Zuerst wurde die Röhre einige Male mit verdünnter Kalilauge ausgespült und dann das Reduktionsprodukt mit heißem Benzol herausgelöst, in dem es sehr leicht mit schwach gelber Farbe und blaugrünlicher Fluoreszenz löslich ist. Nach dem Trocknen der Benzollösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und 0,8 g eines dunkelbraunen Harzes blieben zurück, das sich leicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Petrolaether (K.P.28-40°) löste, in Eisessig, Methanol, Aethanol, Aceton aber sehr wenig löslich war.

Zur Reinigung wurde das Produkt in wenig Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt, wobei es zuerst in gelben Öltropfen ausfiel, die später erstarrten. Nach fünfmaligem Umfällen, wobei ziemlich viel Substanz verloren ging, konnte ein weißes Pulver vom F.P. 155-157° erhalten werden.

---

60) E.Wedekind und Th.Goost, B. 49, 946 (1916).
61) Lassar-Cohn, B. 32, 683 (1899).
62) C.Graebe und C.Glaser, A. 163, 353 (1872).

2,828 mg Subst.: 9,135 mg $CO_2$; 2,975 mg $H_2O$
2,518 mg, 1,841 mg Subst.+): 8,045 mg, 5,930 mg $CO_2$;
2,515 mg, 1,995 mg $H_2O$.
$C_{15}H_{24}$ (204,19). Ber.: C 88,15; H 11,85.
Gef.: C 88,1 87,14 87,85; H 11,77 11,18 12,13.

Spaltung des flüssigen Farbstoffs III mit Kalilauge.

a) 5 g Farbstoff III wurden in 25 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit 50 ccm 2n-Kalilauge 2 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Beim Ansäuern mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure fiel ein rotvioletter Niederschlag aus, der nach 12-stündigem Stehen sich von der klar darüber stehenden Flüssigkeit abgesetzt hatte. Nach dem Absaugen wurde der noch schmierige Farbstoff abermals in 50 ccm 2n-Kalilauge gelöst, die blaue Lösung filtriert und nach dem Ansäuern mit Salzsäure der Farbstoff abgesaugt. Durch Auswaschen mit heißem Wasser wurde der immer noch schmierige Farbstoff allmählich sandig. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid wurden 3,85 g eines braunroten Pulvers vom unscharfen Schmelzpunkt 106° erhalten.

Der Farbstoff löste sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum in Methanol, Aethanol und Petrolaether (K.P.28-40°).

Stickstoff, der nach H.Raudnitz, L.Redlich und F. Fiedler[26] von einer hartnäckig anhaftenden, stickstoffhaltigen Verunreinigung herrühren soll, konnte nach Lasseigne nicht nachgewiesen werden.

Ebenso konnte Stickstoff nach der Methode von Kjeldahl einwandfrei nicht nachgewiesen werden. 0,4047 g Substanz brauchten zur Bindung des entstandenen Ammoniaks 1,7 ccm n/70 Salzsäure, was einem Gehalt von 0,08 % Stickstoff entspricht.

Dagegen zeigte sich, daß von dem Farbstoff äußerst hartnäckig Spuren von Alkali zurückgehalten wurden, die auch durch öfteres Umfällen aus Benzol mit niedrig sie-

+) Die Analysen wurden von Proben verschiedener Arbeitsgänge ausgeführt.

dendem Petrolaether nicht beseitigt werden konnten. Ebensowenig konnte durch Umlösen aus Amylalkohol ein analysenreines Produkt erhalten werden.

b) Eine Lösung von ungefähr 3 g Farbstoff III in 20 ccm Alkohol wurde mit 30 ccm 2n-Kalilauge versetzt und unter öfterem Umschütteln einige Stunden beiseite gestellt. Nach dem Filtrieren wurde die blaue alkalische Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, der in rotvioletten Flocken ausgefallene Farbstoff abgesaugt und der Prozess noch dreimal wiederholt. Der nach dem häufigen Auswaschen mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator hinterbliebene Rückstand stellte ein violettrotes Pulver dar, das ebenfalls noch geringe Spuren von Alkali enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde der Farbstoff in Aether gelöst und die aetherische Lösung nach häufigem Ausschütteln mit Wasser auf ein kleines Volumen eingeengt. Auf Zusatz von Petrolaether vom K.P.28-40° fiel der Farbstoff in aschefreien rotvioletten Flocken vom F.P.129° aus. Beim vorsichtigen Ansäuern einer verdünnten, heißen, alkalischen Lösung des Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine trübe Flüssigkeit erhalten, die erst nach längerem Stehen den Farbstoff abschied. Unter dem Mikroskop zeigte der so erhaltene Farbstoff mikrokristalline Struktur.

3,073 mg, 3,540 mg Subst.: 7,775 mg, 8,945 mg $CO_2$; 1,485 mg, 1,665 mg $H_2O$.

$C_{15}H_{14}O_4$ (258,1). Ber.: C 69,74; H 5,47.
Gef.[63]: C 69,0 68,92; H 5,41 5,26.

Reduktion des gespaltenen Farbstoffs mit Titan-3-chlorid.

Die siedende Mischung aus 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Titan-3-chlorid-lösung wurde mit 20 ccm der Lösung des Farbstoffs in Eisessig und mit 10

63) Analysenwerte von H.Raudnitz, L.Redlich und F.Fiedler [26]: Gef.: C 71,10 71,26; H 5,33 5,33.
Analysenwerte von H.Dieterle, A.Salomon und E.Nosseck [30]: Gef.: C 69,17 69,33 68,98 69,28; H 5,61 5,59 5,37 5,90.

ccm einer 10 %-igen Weinsäurelösung versetzt und 5 Minuten im Sieden erhalten. Sofort nach Zugabe des Farbstoffs erfolgte dessen Reduktion zu einer grünen Verbindung, die sich ausschied.

In der erkalteten Flüssigkeit wurde dann der Überschuß der Titan-3-chlorid-lösung mit einer Eisenalaunlösung (50 ccm = 0,1 g Fe) und Kaliumrhodanid als Indikator zurücktitriert. Alle Operationen - ausgenommen die Titration selbst - wurden im Kohlendioxydstrom vorgenommen.

Unter den gleichen Bedingungen wurde jeweils ein blinder Versuch mit 20 ccm Eisessig ausgeführt.

Versuch 1.

Substanzlösung: 0,0309 g[+)] Farbstoff in 50 ccm Eisessig.

1 ccm $TiCl_3$=lösung entsprach 0,002513 g Fe.

Blinder Versuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Eisessig:

58,2 ccm Eisenalaunlösung = 46,32 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 3,68 ccm $TiCl_3$=lösung.

Hauptversuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Substanzlösung:

54,7 ccm Eisenalaunlösung = 43,53 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 6,47 ccm $TiCl_3$=lösung.

20 ccm Substanzlösung = 0,0124 g Farbstoff
verbrauchten (6,47 - 3,68) = 2,79 ccm $TiCl_3$=lösung,
entsprechend 0,00701 g Fe = 0,0001266 g $H_2$.

Die berechnete Menge Wasserstoff bei einem Verbrauch von 2 Atomen beträgt 0,0000969 g.

Versuch 2.

Substanzlösung: 0,0309 g Farbstoff in 50 ccm Eisessig.

1 ccm $TiCl_3$=lösung entsprach 0,002549 g Fe.

+) Die geringe Menge des Farbstoffs wurde genommen, da sich der Farbstoff sehr schwer löst.

Blinder Versuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Eisessig:

57,8 ccm Eisenalaunlösung = 45,35 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 4,65 ccm $TiCl_3$=lösung.

Hauptversuch:

50 ccm $TiCl_3$=lösung + 20 ccm Substanzlösung:

54,5 ccm Eisenalaunlösung = 42,76 ccm $TiCl_3$=lösung.

Verbraucht: 7,24 ccm $TiCl_3$=lösung.

20 ccm Substanzlösung = 0,0124 Farbstoff
verbrauchten (7,24 - 4,65) = 2,59 ccm $TiCl_3$=lösung,
entsprechend 0,006602 g Fe = 0,0001192 g $H_2$.

Die berechnete Menge Wasserstoff bei einem Verbrauch von 2 Atomen beträgt 0,0000969 g.

Methylierung des gespaltenen Farbstoffs mit Diazomethan.

In eine Lösung von 0,3 g des gespaltenen Farbstoffs in 20 ccm absolutem Chloroform wurden 1,5 g Diazomethan - aus 7,5 ccm Methylnitrosourethan und 15 ccm Natrium = glykolatlösung[43] - mittels eines schwachen Stickstoffstromes eingeleitet. Die ursprünglich rote Lösung schlug nach ½ Stunde unter Stickstoffentwicklung nach Braun um. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das noch harzige Methylierungsprodukt mehrere Male aus siedendem Alkohol umgelöst. Auch hierbei war das Umlösen mit großem Substanzverlust verbunden. Es wurden ungefähr 0,02 g eines gelbbraunen Pulvers vom F.P. 200-201° (unscharf) erhalten. Die Verbrennung lieferte bisher für die Konstitutionsbestimmung vollkommen unbrauchbare Werte.

Behandlung des flüssigen Farbstoffs III mit Natriumacetat und Gewinnung eines grünen Farbstoffs.

a) Ungefähr 5 g "Alkannin A" wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer 10 %-igen alkoholischen Natriumacetatlösung aufgekocht. Hierbei erfolgte ein Farbumschlag von Rot nach Blauviolett und es schied sich ein blauvioletter Niederschlag ab, dessen Menge durch Zugabe von Wasser wesentlich vergrößert wurde. Auf dem Ton-

teller getrocknet, bildet der Farbstoff spröde, violette Krusten, die sich leicht in Aether lösten und bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure einen grünen Farbstoff lieferten.

Das Filtrat des blauvioletten Farbstoffs zeigte neben dem Geruch der Essigsäure auch den einer widerlich riechenden, flüchtigen Säure, zu deren Gewinnung die Lösung mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Das zurückgebliebene Pulver wurde in einer mit guter Kühlvorrichtung versehenen, tubulierten Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge 50%-iger Schwefelsäure versetzt und, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, so lange erhitzt, bis die anfänglich trüb übergehende Flüssigkeit klar abtropfte. Das Destillat wurde mit Kochsalz ausgesalzen, mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug nach dem Trocknen mit entwassertem Natriumsulfat zur langsamen Verdunstung des Aethers beiseite gestellt. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, aus dem nach längerem Stehen in der Winterkälte die Angelikasäure sich in einigen klaren Kristallen vom F.P.45° abschied.

b) 2 g Farbstoff III wurden in heißem Alkohol - ungefähr 20 ccm - gelöst und mit 20 ccm 10%-iger alkoholischer Natriumacetatlösung versetzt, wobei unter Erwärmung lebhafte Reaktion eintrat. Die Farbe der Lösung schlug sofort nach blauviolett um und auf Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure fiel ein grüner Farbstoff aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit heißer Wasser bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute 1,1 g eines tiefdunkelgrünen Farbstoffs ohne Schmelzpunkt. Der Farbstoff löste sich leicht in Aceton, Benzol, Essigester, Chloroform; er ist schwer löslich in Methanol, Aethanol, Amylalkohol, Aether und Petrolaether (K.P.28-40°).

Auch durch fünfmaliges Umfällen aus Chloroform mit Alkohol konnte der Farbstoff nicht vollkommen aschefrei erhalten werden.

Gewinnung einer farblosen, kristallinen Verbindung vom F.P. 78,2° aus den in Aether unlöslichen Anteilen des Rohalkannaextraktes.

Aus den bei der Behandlung des Rohalkannins mit absolutem Aether ungelöst gebliebenen Anteilen konnte

eine farblose kristalline Verbindung erhalten werden, die zuerst von C.Liebermann und M.Römer[12] und dann auf Veranlassung von K.Brand von K.Köhler[32] untersucht wurde, doch konnte sie bisher nur in im mikroskopischen Bilde undeutlichen Kristallen gewonnen werden. Auf folgende Weise gelang es mir, die Verbindung in wohlausgebildeten Kristallen zu erhalten.

Der in Aether unlösliche voluminöse Rückstand wurde zur Reinigung von dem anhaftenden Farbstoff zunächst im Soxleth-Apparat mit Methanol solange ausgezogen, bis die Flüssigkeit fast farblos ablief[32]. Der in der Soxlethhülse hinterbliebene, schuppige, noch schwach rot gefärbte Rückstand wurde in heißem Benzol gelöst und durch Zusatz von Alkohol in voluminösen Flocken ausgefällt. Nach viermaligem Umfällen wurde eine fast vollkommen farblose Verbindung vom F.P.76° erhalten, die in solchem Reinheitsgrad vermutlich den Untersuchungen von C.Liebermann und M.Römer[12] zu Grunde gelegen hat. Die letzten Spuren von Farbstoff wurden äußerst hartnäckig von der farblosen Verbindung zurückgehalten und konnten nur durch häufigeres Umkristallisieren aus Alkohol entfernt werden. Hierbei wurde die Verbindung nur mit soviel Alkohol ausgekocht, daß der ungelöste Anteil den anhaftenden Farbstoff zurückhielt.Nach 4- bis 6-maligem Umkristallisieren fiel die ursprünglich immer in voluminösen Flocken sich ausscheidende Verbindung in weißen, seidenglänzenden Plättchen - s.Abbbildung - aus,die bei langsamem Erhitzen bei 78,2° schmolzen[64].Die so gewonnene, fettig sich anfühlende Substanz besaß wachsähnliche Konsistenz und verflüchtigte sich bei stärkerem Erhitzen unter Verbreitung eines stearinähnlichen Geruchs. Sie löste sich einigermaßen leicht in siedendem Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und Dioxan,kaum in Aether und Petrolaether. Stickstoff konnte nach der Probe von Lasseigne nicht nachgewiesen werden.

3,246 mg, 3,055 mg, 3,669 mg Subst.: 9,725 mg, 9,110 mg, 10,960 mg $CO_2$; 3,950 mg, 3,755 mg, 4,320 mg $H_2O$.

64) C.Liebermann und M.Römer[12] geben für die farblose Verbindung den F.P. 76° an, K.Köhler[32] den F.P. 79,3°.

$C_{24}H_{48}O$ (352,38). Ber.: C 81,73; H 13,73.

$C_{25}H_{50}O$ (366,4). Ber.: C 81,88; H 13,75.

Gef.[65]: C 81,71 81,33 81,47;
H 13,62 13,75 13,18.

Versuch zur Acetylierung der farblosen Verbindung.

a) 0,5 g der farblosen Verbindung wurden mit 1 g entwässertem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Sandbad erhitzt, wobei die farblose Verbindung zum größten Teil ungelöst als dünne ölige Schicht auf dem Reaktionsgemisch schwamm. Das noch heiße Gemisch wurde in 50 ccm Eiswasser eingetragen und die Mischung drei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich 0,5 g einer schwach gelblich gefärbten Schmelze in dünner Schicht auf der Flüssigkeit ab, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol den F.P. 78° zeigte, also aus der ursprünglichen Verbindung bestand.

b) 0,5 g der farblosen Verbindung wurden unter gelindem Erwärmen in 50 ccm Benzol gelöst und mit 10 ccm Pyridin[44] versetzt. Unter guter Kühlung - wobei sich ein Teil des Ausgangsproduktes wieder abschied - wurden allmählich 5 ccm Acetylchlorid zugegeben und die Reaktionsflüssigkeit unter öfterem Umschütteln sechs Stunden lang auf dem Wasserbad bei 40-50° sich selbst überlassen. Das warme Reaktionsgemisch wurde sodann in 25 ccm eisgekühlte verdünnte Salzsäure eingetragen, kräftig durchgeschüttelt und nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad die klare Benzollösung abgegossen. Auf Zusatz von Alkohol schieden sich weiße voluminöse Flocken ab, die aus Alkohol umkristallisiert sich als unverändertes Ausgangsmaterial vom F.P. 78° erwiesen.

65) Analysenwerte von C.Liebermann und M.Römer[12]:
Gef.: C 82,22 81,22 82,47;
H 13,31 13,53 13,62.
Analysenwerte von K.Köhler[32]:
Gef.: C 81,71 81,89 81,26 81,45;
H 13,60 13,67 13,62 13,49.

Versuch zur Gewinnung eines Chlorids der farblosen Verbindung.

0,3 g der farblosen Verbindung wurden mit 0,5 g Phosphorpentachlorid in einem Glasschälchen innig verrieben[66] und das krümelige Gemisch 50 Stunden in dem bedeckten Schälchen sich selbst überlassen. Eine Verflüssigung wie bei der Darstellung des Cholesterylchlorids [66] erfolgte nicht. Zur Zerstörung des überschüssigen Phosphorpentachlorids wurde das Gemisch mit 20 ccm Wasser sechs Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen die auf der Wasseroberfläche erstarrte bräunliche Masse aus einem Benzol=Alkoholgemisch umkristallisiert. Die hierbei erhaltene Substanz schmolz bei 78° und zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial.

Versuch zur Oximierung der farblosen Verbindung[32].

0,3 g Substanz wurden mit 0,1 g Hydroxylaminchlorhydrat, 0,5 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol 4 Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbad am Rückfluss gekocht[67]. Noch heiß wurde das Gemisch in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei sich ein weißer Niederschlag in dikken Flocken abschied. Nach dem Absaugen und öfteren Auswaschen mit Wasser wurde der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert und eine Substanz vom F.P.87° erhalten, die allerdings noch Spuren von Alkali enthielt.

Stickstoff konnte nach der Methode von Lasseigne nicht nachgewiesen werden.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde die Erhitzungsdauer des Reaktionsgemisches auf 24 bzw.40 Stunden ausgedehnt. Hierbei wurde jeweils das unveränderte Ausgangsmaterial vom F.P. 78° wieder zurückerhalten.

Versuch zur Gewinnung eines Semicarbazons der farblosen Verbindung.

0,2 g der farblosen Verbindung wurden in 200 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zugabe einer Lösung von

66) I.Mauthner und W.Suida, M. 15, 87 (1894); Planer, A. 118, 26 (1861).
67) K.v.Auwers, B. 22, 604 (1889).

0,2 g Natriumacetat und 0,2 g salzsaurem Semicarbazid in 0,5 ccm Wasser 12 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde dann bis auf ein geringes Volumen abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Substanz zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren den gleichen Schmelzpunkt von 78° wie die Ausgangsverbindung.

Versuche zur Oxydation der farblosen Verbindung.

a) 0,5 g der farblosen Verbindung wurden mit 50 ccm Beckmann'scher Mischung [68]) zwei Stunden lang im Wasserbad auf 100° erwärmt. Die geschmolzene Substanz schwamm unverändert auf der Oberfläche der Chrom-Schwefelsäurelösung, die keine Farbveränderung erlitt. Beim Abkühlen trat starker Stearingeruch auf und die Substanz erstarrte zu einer bräunlichen Masse, die nach dem Umkristallisieren aus einem Benzol-Alkohol-gemisch den Schmelzpunkt des unveränderten Ausgangsmaterials 78° zeigte.

b) 1,0 g der farblosen Verbindung wurde mit 50 ccm Eisessig und 8 g Chromsäure ½ Stunde im Babo-trichter unter Rückfluß gekocht. Hierbei fand Reaktion unter Grünfärbung der Lösung statt. Nach dem Erkalten wurde von den geringen Spuren ungelösten Ausgangsmaterials abfiltriert und das Filtrat im Vakuum soweit eingeengt, bis eine grüne, dickflüssige Masse zurückblieb. Diese wurde unter gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst mit 20 ccm 20%-iger Bisulfitlösung und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach einigem Stehen mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Die vereinigten, getrockneten und filtrierten Aetherauszüge hinterließen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in geringer Menge eine farblose Verbindung, die zwischen 84 und 89° schmolz. Sie löste sich in Sodalösung und fiel auf Zusatz von Säuren wieder aus. Von einer Reinigung durch Umkristallisieren mußte wegen der geringen Ausbeute Abstand genommen werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Auftreten einer widerlich riechenden Säure bemerkt, die aber nicht zu fassen war. Außerdem wurde aus dem Aetherauszug 0,08 g einer farblosen Verbindung erhalten, die bei 123° unscharf schmolz und geringe Spuren von Alkali enthielt.

68) E. Beckmann, A. 250, 325 (1889).

c) Zu einer siedenden Mischung von 0,5 g der farblosen Verbindung und 50 ccm gereinigtem Aceton [60] wurden 50 ccm einer 10%-igen Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton zugegeben und das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Braunstein samt dem Ungelösten abfiltriert, der Rückstand zur Lösung des Braunsteins mit 20 ccm 10%-iger Bisulfitlösung und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und die hinterbliebenen weißen Flocken - 0,45 g - aus einem Benzol-Alkohol-gemisch umkristallisiert. Hierbei wurde die unveränderte farblose Verbindung vom F.P.78° erhalten. Aus dem Filtrat der Reaktionsflüssigkeit konnte durch Eindampfen ein Oxydationsprodukt nicht erhalten werden.

d) 0,5 g der farblosen Verbindung wurden mit 50 ccm Eisessig und 5 g Kaliumpermanganat zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Sodann wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und 20%-iger Bisulfitlösung versetzt,bis der Braunstein gelöst war,und vom Ungelösten abfiltriert.Der Rückstand - 0,25 g - stellte eine gelbbraune flockige Masse von ranzigem Geruch dar, die zwischen 74 und 78° unscharf schmolz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte die Substanz den F.P. 84°.

Reduktion der farblosen Verbindung mit Natrium und Alkohol.

a) In ein siedendes Gemisch von 0,3 g der farblosen Verbindung und 30 ccm absolutem Alkohol wurden in kleinen Portionen 2 g metallisches Natrium eingetragen. Das Gemisch färbte sich hierbei schwach gelb und die ursprünglich ungelöste farblose Verbindung ging allmählich in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde die klare gelbe Lösung noch eine kurze Zeit auf dem Wasserbad im Sieden erhalten, dann unter Einleiten eines Kohlendioxydstromes allmählich mit Wasser versetzt.Hierbei schieden sich weiße Flocken ab, die nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator bei 110-113° unscharf schmolzen. Die Rohausbeute der noch stark alkalihaltigen Verbindung betrug 0,36 g. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Eisessig konnte ein bei 81-82° schmelzendes Reduktionsderivat erhalten werden.

b) Zu einer siedenden Lösung von 0,5 g der farblosen Verbindung in 75 ccm Amylalkohol wurde in größeren Stücken 5 g metallisches Natrium gegeben und so lange erhitzt, bis alles Natrium gelöst war (Dauer ungefähr ½ Stunde). Die heiße gelbe Lösung wurde mit 200 ccm Wasser versetzt und das Gemisch unter öfterem kräftigen Umschütteln 12 Stunden beiseite gesetzt, wobei sich an der Berührungsfläche des Wassers mit dem Amylalkohol weiße Flocken abschieden. Nach dem Abtrennen der wässrigen Schicht im Scheidetrichter wurde der Amylalkohol filtriert und die auf dem Filter zurückbleibenden Flokken im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute des bei 109° schmelzenden Rohproduktes betrug 0,29 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz das so erhaltene Reduktionsderivat scharf bei 81,5°. Der Mischschmelzpunkt mit der farblosen Verbindung vom F.P. 78° betrug 68°. Die Elementaranalyse lieferte bisher noch unbrauchbare Resultate.

Acetylierung des Reduktionsproduktes der farblosen Verbindung.

0,15 g des durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus der farblosen Verbindung erhaltenen Reduktionsproduktes wurden mit 0,3 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig eine Stunde lang am Rückfluß erhitzt. - Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Reduktionsprodukt, sobald das Reaktionsgemisch in's Sieden gekommen war, sofort sich löste, was bei den Acetylierungsversuchen mit der farblosen Verbindung vom F.P. 78° nicht beobachtet werden konnte. - Die noch heiße Lösung wurde mit 50 ccm Wasser versetzt, eine weitere Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen von den ausgeschiedenen Flocken abgesaugt. (Rohausbeute 0,12 g) Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig wurde ein Acetylprodukt vom F.P. 72° erhalten. Mischschmelzpunkt mit der farblosen Verbindung vom F.P. 78° : 70,5°.

3,100 mg Subst.: 8,970 mg $CO_2$; 3,625 mg $H_2O$.

$C_{26}H_{50}O_2$ (394,4). Ber.: C 79,11; H 12,78.

$C_{27}H_{52}O_2$ (408,42). Ber.: C 79,33; H 12,83.

Gef.: C 78,92; H 13,08.

Untersuchung des Drehvermögens der farblosen Verbindung.

Die Prüfung auf optische Aktivität der farblosen Verbindung wurde in einem Polarisationsapparat mit geradsichtigem Spektroskop für monochromatische Beleuchtung von Schmidt und Haensch, Berlin, vorgenommen. Eine 2 und 5%-ige Lösung der farblosen Verbindung in Xylol zeigte bei t = 50,5° im 100-mm-Rohr keine Ablenkung. Ebenfalls konnte bei einer 2%-igen Lösung im 200-mm-Rohr bei 50,5° keine Drehung festgestellt werden.

Die farblose Verbindung dürfte demnach als optisch inaktiv anzusehen sein.

Bestimmung der Dichte der farblosen Verbindung.

Wasserwert des Pyknometers bei 92° : 0,6395 g
Substanzgewicht bei 92° : 0,5419 g

$d\frac{92}{92} = 0,8474;$ $d\frac{92}{4} = 0,8170$ [69].

Substanzgewicht bei 92° : 0,5422 g

$d\frac{92}{92} = 0,8479;$ $d\frac{92}{4} = 0,8175$ [69].

Wasserwert des Pyknometers bei 92° : 1,2188 g
Substanzgewicht bei 92° : 1,0327 g

$d\frac{92}{92} = 0,8473;$ $d\frac{92}{4} = 0,8170$ [69].

Substanzgewicht bei 92° : 1,0332 g

$d\frac{92}{92} = 0,8477;$ $d\frac{92}{4} = 0,8174$ [69].

Substanzgewicht bei 92° : 1,0327 g

$d\frac{92}{92} = 0,8473;$ $d\frac{92}{4} = 0,8170$ [69].

Mittelwert: $d\frac{92}{4} = 0,8172.$

69) Auf luftleeren Raum bezogen und berechnet nach der Formel

$$d\frac{t}{4} = F \cdot \frac{Q - 0,0012}{W} + 0,0012;$$

s.W.A.Roth und F.Eisenlohr, Refraktrometrisches Hilfsbuch, Leipzig (Veit & Co.),1911, S.67 ff.,S.74.

Bestimmung der Refraktion und der Dispersion der farblosen Verbindung.

Refraktion und Dispersion der farblosen Verbindung wurden bei 92° in dem Refraktometer von Pulfrich (Neukonstruktion 1895) mit dem Prisma Id vom Brechungsindex $N_D = 1,62085$ bestimmt.

| Messung | $n_{\alpha}^{92}$ | $n_{He}^{92}$ | $n_{\beta}^{92}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,43464 | 1,43688 | 1,44221 |
| 2 | 1,43467 | 1,43693 | 1,44232 |
| 3 | 1,43450 | 1,43685 | 1,44241 |

Mittelwert:

$$n_{\alpha}^{92} = 1,43460, \quad n_{He}^{92} = 1,43688, \quad n_{\beta}^{92} = 1,44231.$$

Vorstehende Untersuchungen sind im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg unter Leitung von Herrn Professor Dr.K. Brand ausgeführt worden. Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle für das rege Interesse und die jederzeit gern gewährte Unterstützung, die er stets meinen Arbeiten angedeihen ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

## Lebenslauf.

Ich, Alexander Heinrich Lohmann, evangelischer Konfession, wurde am 11.August 1904 als Sohn des Apothekers Alexander Lohmann zu Herscheid (Westf.) geboren. In St Wendel (Saar) besuchte ich drei Jahre die Volksschule und anschließend das Gymnasium, das ich am 1.März 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Bis Ende September 1923 arbeitete ich, da ich mich zuerst dem Schiffbaufach zuwenden wollte, in der Weser-Werft, Bremen, und trat am 1.Oktober in Neunkirchen (Saar) in die pharmazeutische Lehre. Am 25. September 1925 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung mit "sehr gut". Als Assistent war ich in Hannover und St.Wendel tätig. Seit Wintersemester 1926/27 bin ich an der Philipps-Universität immatrikuliert und bestand das pharmazeutische Staatsexamen mit "sehr gut" am 29. November 1928. Das zweite Verbandsexamen bestand ich am 31.Oktober 1929 und meine Approbation als Apotheker erhielt ich am 27.Januar 1931. Seit Wintersemester 1929/30 bin ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr.K.Brand mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

Baars, Brand, Claussen, Gadamer +, Geßner, Grüneisen, Krollpfeiffer, Nordhausen, Senftleben, Strecker, Thiel und Wittig.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.